

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Inorgánica I**



**TESIS DOCTORAL**

**Quinaldinatocomplejos de Rodio (I) : síntesis y reactividad**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**M Ángeles Lobo Recio**

DIRECTOR:

**José Vicente Heras Castelló**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I

T546

LOB

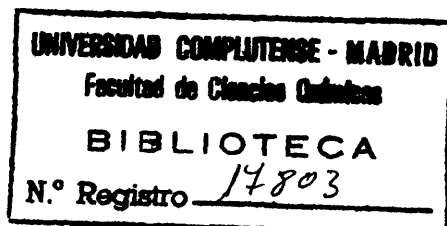
BIBLIOTECA UCM



530352940X

**QUINALDINATOCOMPLEJOS DE  
RODIO (I).  
SINTESIS Y REACTIVIDAD.**

X- 53 - 044386 - 3



M.<sup>a</sup> Angeles Lobo Recio

Madrid, 1991

**Colección Tesis Doctorales. N.º 237/91**

**© M.ª Angeles Lobo Recio**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.  
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.  
Madrid, 1991.  
Ricoh 3700  
Depósito Legal: M-31317-1991**

MA ANGELES LOBO RECIO

QUINALDINATOCOMPLEJOS DE  
RODIO (I) . SINTESIS Y REACTIVIDAD .

Memoria presentada para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS

Director: Dr. JOSE V. HERAS CASTELLO  
Profesor Titular de Universidad  
(Facultad de Ciencias Químicas)

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
Departamento: QUIMICA INORGANICA I

Año: 1990



A mis padres.

*Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo Director, Profesor D. Carlos Pico Marín, deseo agradecer las facilidades dispensadas.*

*Igualmente quiero agradecer la dirección y ayuda prestadas por el director de esta Tesis, Profesor D. José Vicente Heras Castelló, durante estos años de trabajo.*

*Agradezco, así mismo, a los Dres. E. Pinilla, M.A. Monge y E. Gutiérrez Puebla el esfuerzo dedicado a la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en esta memoria.*

*Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los compañeros y amigos que me han ayudado, sin cuya colaboración no hubiera sido posible llevar a cabo este proyecto.*

# ABREVIATURAS

Ac	Anión acetato
acac	Anión acetilacetonato
COD	1,5-ciclooctadieno
Cp	Ciclopentadienilo
dppe	1,2-bis (difenil) fosfinoetano
dppen	1,2-bis (difenil) fosfinoetileno
dppm	Bis (difenil) fosfinometano
moq	5-metil-8-oxiquinolinato
NBD	Biciclo[2,2,1]hepta-2,5-dieno
oxq	8-oxiquinolinato
PR <sub>3</sub>	Triarilfosfina
pyC	Anión 2-piridincarboxilato
quin	Anión 2-quinaldinato





## INDICE

I. INTRODUCCION.....	1
I. 1. Antecedentes generales.....	2
I. 2. Objetivos.....	8
II. DISCUSION DE LOS RESULTADOS.....	14
II. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS	
[Rh(quin) (NED)] y [Rh(quin) (CO) <sub>2</sub> ].....	15
II. 2. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS	
[Rh(quin) (CO) <sub>2</sub> ] Y [Rh(quin) (NED)] FRENTE A	
TRIARILFOSFINAS SUSTITUIDAS.....	27
II. 2. 1. Estudio de los compuestos	
[Rh(quin) (CO) {P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }]	
(R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl, 3-CH <sub>3</sub> , 2-CH <sub>3</sub> ).....	31
II. 2. 2. Estudio de los compuestos	
[Rh(quin) (CO) {P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub>	
(R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl, 3-CH <sub>3</sub> ).....	55
II. 2. 3. Estudio de los compuestos	
[Rh(quin) (NED) {P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }] y	
[Rh(quin) {P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub>	
(R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl).....	78
II. 3. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS	
[Rh(quin) (CO) <sub>2</sub> ] Y [Rh(quin) (NED)] FRENTE A	
LIGANDOS DIFOSFINA (dppe y dppm).....	96
II. 3. 1. Estudio de los compuestos	
[Rh <sub>2</sub> (quin) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (μ-P <sup>+</sup> P)].....	99

II. 3. 2. Estudio de los compuestos	
$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NED})_2(\mu\text{-P P})]$ .....	109
II. 3. 3. Estudio de los compuestos $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{P P})]$ .....	117
II. 4. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS	
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ (R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl, 3-CH <sub>3</sub> , 2-CH <sub>3</sub> ) CON I <sub>2</sub> Y CH <sub>3</sub> I.....	131
II. 4. 1. Estudio de los compuestos	
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ y	
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$	
(R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl, 3-CH <sub>3</sub> ).....	133
II. 5. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS	
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ (R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl)	
CON DERIVADOS DE MERCURIO HgX <sub>2</sub>	
(X = Cl, SCN, CN, OOCF <sub>3</sub> ).....	155
II. 5. 1. Estudio de los compuestos	
$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]\cdot 2\text{HgCl}_2$ ,	
$[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ y	
$[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .....	160
II. 5. 2. Estudio de los compuestos	
$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$	
y $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .....	180
II. 5. 2. 1. Compuestos	
$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ ....	180
II. 5. 2. 2. Compuestos	
$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .....	189
- Estructura cristalina del compuesto	
$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .....	194

II. 6. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS	
[Rh(quin)(CO)   P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ] (R = 4-CH <sub>3</sub> O, 4-CH <sub>3</sub> , 4-F, 4-Cl)	
CON Hg(Ph)(Cl) Y Hg(Ph)(OOCCF <sub>3</sub> ).....	205
II. 6. 1. Estudio de los compuestos	
[Rh(Cl)(HgPh)(quin)(CO)   P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ],	
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> )(HgPh)(quin)(CO)   P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ] y	
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> )(Ph)(quin)(H <sub>2</sub> O)   P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ].....	208
- Estructura cristalina del compuesto	
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> )(Ph)(quin)(H <sub>2</sub> O)   P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ].....	225
III. PARTE EXPERIMENTAL.....	236
III. 1. Productos de partida.....	237
III. 2. Preparación de los compuestos.....	238
III. 3. Técnicas instrumentales.....	278
IV. CONCLUSIONES.....	280
V. BIBLIOGRAFIA.....	290



## **I . INTRODUCCION**

Se recoge en esta memoria la síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de nuevos complejos de rodio(I) que contienen el ligando 2-quinaldinato, con objeto de evaluar las posibles interacciones metal-metal de dichos complejos, así como la capacidad de formación de nuevos derivados con enlace metal-metal heteronuclear.

#### I. 1. ANTECEDENTES GENERALES

---

Dicarbonilocomplejos de rodio(I) con ligandos quelato aniónicos.  
[Rh(quelato)(CO)<sub>2</sub>].

Dentro del área de la química de los complejos planocuadrados de rodio(I) con ligandos bidentados, han sido ampliamente investigados un notable número de complejos dicarbonílicos con ligandos β-dicetonato del tipo [Rh(O-O)(CO)<sub>2</sub>] (O-O = β-dicetonato) (1 - 10).

El interés de estos compuestos radica en que en estado sólido presentan interacciones metal-metal, lo cual les confiere propiedades de semiconductores anisotrópicos (11). Los datos de sus propiedades físicas indican que los efectos electrónicos de los sustituyentes del anillo β-dicetonato actúan sobre la densidad electrónica del metal.

Trabajos posteriores confirman que la interacción metal-metal se da también cuando los ligandos quelato β-dicetonato son sustituidos por anillos quelato de aminoácidos o aminofenoles (con nitrógeno heterocíclico)

o por otros ligandos con azufre como átomos dadores (11 - 22). Estudios sobre compuestos dicarbonílicos relacionados, del tipo  $[Rh(N-O)(CO)_2]$ , que contienen ligandos aniónicos quelato (N-O) dadores, como 8-oxiquinolinato y 2-piridincarboxilato (15), han puesto también de manifiesto la presencia de interacciones metal-metal.

Este tipo de interacciones en complejos  $[Rh(\text{quelato})(CO)_2]$  ((quelato) = ligando del tipo  $\beta$ -dicetonato o (N-O) dador) ha sido postulado en base al color oscuro y al dicroísmo observado en los mismos (12, 23, 24). La fortaleza de estas interacciones parece estar afectada principalmente por la densidad electrónica del átomo metálico, así como por los efectos estéricos (9, 15).

#### Reacciones de sustitución en dicarbonilocomplejos del tipo $[Rh(\text{quelato})(CO)_2]$

Han sido ampliamente estudiadas las reacciones de sustitución de grupos monóxido de carbono en complejos del tipo  $[Rh(\text{quelato})(CO)_2]$  por ligandos P-dadores monodentados del tipo triarilfosfina (15, 21, 22, 25 - 29).

El comportamiento general observado responde a la sustitución de uno solo de los grupos monóxido de carbono de la especie dicarbonílica de partida, lo cual da lugar a la formación de complejos monocarbonílicos del tipo  $[Rh(\text{quelato})(CO)(PR_3)]$  (19, 20, 30, 31). En todos los casos, los estudios espectroscópicos realizados sobre estos compuestos han puesto de manifiesto un aumento de la densidad electrónica sobre el átomo de rodio en relación con los complejos dicarbonílicos de partida.



Es interesante señalar que en ningún caso ha sido posible la sustitución del segundo grupo carbonilo de los complejos  $[Rh(\text{quelato})(CO)_2]$  por trifenilfosfina. Solamente cuando el ligando P-dador empleado es del tipo trifenilfosfita, de características menos electrodonantes que la trifenilfosfina (32), han podido aislarse complejos exentos de monóxido de carbono (25, 33, 34).

Este diferente comportamiento ha sido explicado en base a que la especie pentacoordinada postulada como intermedio de las reacciones de sustitución de complejos planocuartados del tipo  $[Rh(\text{quelato})(CO)(L)]$  ( $L$  = = ligando P-dador) (35) está más o menos favorecida dependiendo de las características básicas del complejo inicial (21).

Por otra parte, las reacciones de sustitución en dicarbonilocomplejos del tipo antes mencionado con ligandos bidentados (P-P)adores han sido escasamente investigadas, siendo conocido el comportamiento de las especies  $[Rh(8\text{-oxq})(CO)_2]$  y  $[Rh(moq)(CO)_2]$  frente a dppe (15, 22).

#### Reacciones de adición en carbonilocomplejos del tipo $[Rh(\text{quelato})(CO)(PR_3)]$

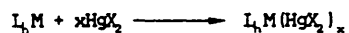
Ha sido bien establecida la reactividad que experimentan los complejos de metales de transición de configuración  $d^8$  frente a una gran variedad de moléculas covalentes, como  $H_2$ ,  $O_2$ , halógenos, haluros de alquilo, etc. (21, 36 - 50). En la mayor parte de los casos se han obtenido nuevos complejos octaédricos de configuración  $d^6$ , por lo que dichos procesos pueden incluirse dentro de los llamados de adición oxidativa (36, 38).

Estas reacciones han suscitado un gran interés, debido a su aplicación en procesos de catálisis homogénea, como hidrogenación de olefinas o hidroformilación (51 - 55), y han sido ampliamente estudiadas en complejos del tipo  $[M(Cl)(CO)(PR_3)_2]$  ( $M = Rh, Ir$ ) (36, 39, 41 - 44, 56, 57). Sin embargo, existen muy pocos ejemplos en la bibliografía de reacciones análogas con complejos del tipo  $[Rh(\text{quelato})(CO)(PR_3)]$ , implicando la mayoría de los casos estudiados complejos con ligandos (O-O) dadores del tipo acetilacetionato o derivados (21, 46, 47, 49, 57 - 59).

Por otra parte, hemos de señalar que las reacciones de adición constituyen una de las vías de síntesis más generalizadas para la obtención de compuestos con enlace metal-metal. Dentro de éstas, la adición ácido-base de Lewis, dador-aceptor, representa el tipo más sencillo de la formación de enlaces intermetálicos. Este tipo de reacciones se da entre centros metálicos ricos en electrones y metales deficientes en electrones (60 - 62).

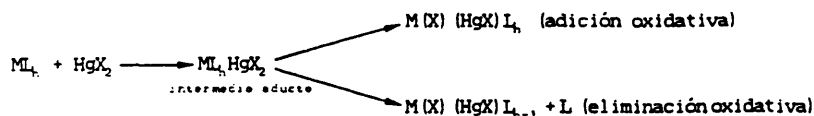
Uno de los grupos más característicos de compuestos obtenidos a través de estas interacciones ácido-base de Lewis lo constituyen los compuestos con enlace metal de transición-mercurio.

La mayor parte de estos compuestos son aductos entre dihaluros de mercurio y compuestos organometálicos de metales de transición. Así, son conocidos los complejos formados por reacción entre diferentes compuestos básicos metálicos  $[L_nM]$  ( $M = Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir$ ) y derivados mercúricos  $HgX_2$  (63 - 75), según se recoge en la siguiente ecuación:



La formación de complejos tipo aducto se puede considerar como el resultado de una interacción ácido-base en la que el metal de transición dona un par de electrones a los orbitales vacantes del metal del grupo IIb.

Sin embargo, no todos los compuestos con enlaces metal de transición-mercurio pertenecen al tipo aducto antes mencionado, aunque en muchos casos son postulados como intermedios en la formación de especies heterobimetálicas. En este sentido, se puede considerar que las conocidas reacciones de adición o eliminación oxidativa de haluros de mercurio a complejos de metales de transición (70, 72, 76, 77), transcurren a través de especies formadas por una interacción ácido-base, que evolucionan posteriormente para dar los complejos con enlace metal de transición-mercurio:



La formación de complejos con enlace rodio-mercurio, mediante reacciones de adición oxidativa presenta pocos antecedentes, siendo muy escasos los ejemplos en los que complejos de rodio hayan sido oxidados por sales de mercurio(II) (78, 79). En este sentido podemos destacar que mientras la oxidación del compuesto  $t\text{-[Ir(Cl)(CO)(PPh}_3)_2]$  por haluros o pseudohaluros de mercurio(II) es fácil, no se dan reacciones semejantes con el complejo análogo de rodio  $[\text{Rh(Cl)(CO)(PPh}_3)_2]$  (80).

Nyholm y Vrieze (80) explican este comportamiento sobre la base de las diferentes energías de promoción electrónica requeridas para que se verifique una oxidación  $\text{M}^{x+} \longrightarrow \text{M}^{(x+2)+}$ . Si se considera la oxidación de un

complejo cuadrado-plano  $d^8$  a un complejo  $d^9$  por medio de una molécula  $X-HgX$ , es necesario tener en cuenta la promoción de electrones a las configuraciones  $nd^6nd^2$  ó  $nd^6nd^1(n+1)p^1$ . El incremento de esta energía de promoción al pasar de la tercera a la segunda y primera series de transición sugiere que es más difícil oxidar con  $HgCl_2$  los complejos  $[Rh(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$  o los derivados de cobalto(I) que los derivados de iridio(I).

Sin embargo, parece que la naturaleza de los ligandos enlazados puede alterar esta energía de promoción, de modo que el uso de ligandos que puedan reducir la carga formal del átomo de transición favorece la formación de enlaces Rh-Hg.

En relación con todas estas consideraciones se puede explicar la formación de derivados de adición oxidativa del tipo  $[Rh(Cl)_2(HgCl)(CO)(PPh_3)_2]$ , obtenidos por reacción de los compuestos  $t-[Rh(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$  ( $R = Et, Pr^i, CH_2SPh$ ) con  $HgCl_2$  (78). También han sido investigadas reacciones paralelas de complejos de rodio(I) que contienen ligandos básicos (N-O) dadores, como las de los compuestos  $[Rh(moq)(CO)P(4-CH_3-C_6H_4)_3]$  y  $[Rh(pyC)(CO)P(R-C_6H_4)_3]$ , a partir de los cuales se obtienen especies de fórmula  $[Rh(moq)(CO)P(4-CH_3-C_6H_4)_3(HgCl_2)]$  y  $[Rh(X)(HgX)(pyC)(CO)P(R-C_6H_4)_3]$  respectivamente (22, 79).

Otros ejemplos reflejan la oxidación de rodio(I) a rodio(III) en complejos binucleares para formar nuevos complejos con puentes asimétricos Rh(III)-Hg-Rh(I) (81, 82).

En conclusión, y del conjunto de los anteriores resultados, parece

ser evidente que la capacidad de los complejos  $d^8$  para formar compuestos de adición oxidativa, depende en gran medida de la naturaleza de los ligandos unidos al átomo de rodio.

## I. 2. OBJETIVOS

---

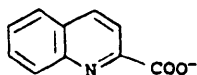
El presente trabajo constituye una aportación a la química de los complejos neutros de rodio que contienen ligandos quelato aniónicos del tipo piridincarboxilato.

Como hemos visto en el apartado anterior, la mayor parte de los estudios realizados sobre complejos de rodio(II) que contienen ligandos quelato aniónicos, han sido realizados sobre derivados del tipo  $\beta$ -dicetonato, 8-oxiquinolinato, salicilaldoximato, etc. Sin embargo, ha sido poco investigada la química de los piridincarboxilato derivados análogos de rodio(II), la cual se limita a compuestos con el ligando 2-picolinato (pyCl).

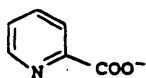
Por todo ello, se propone en este trabajo la síntesis y estudio de la reactividad de nuevos complejos de rodio(II) que contienen el ligando 2-quinaldinato.

Se ha elegido el ligando 2-quinaldinato ( $C_9H_8COO^-$ , quin) dada la ausencia de datos relacionados con la química de sus complejos con rodio como átomo central, y sobre la base de su potencial capacidad dadora, la cual debería favorecer la ulterior interacción con especies ácidas. Adicionalmente, las diferentes características electrónicas y estéricas de dicho ligando con

respecto al ligando relacionado 2-piridincarboxilato (pyC), deberían permitir evaluar sus influencias en el comportamiento químico y en las propiedades de complejos análogos conteniendo ambos tipos de ligandos.



2-quinaldinate



2-piridincarboxilato

Dada la tendencia que algunas especies planocuatradas de rodio (I) han manifestado para formar interacciones metal-metal entre compuestos diferentes, se propone realizar un análisis de los factores que de algún modo pueden contribuir a formar dichas interacciones, así como evaluar la influencia de los factores electrónicos y estéricos en las posibles interacciones metal-metal de quinaldinatocomplejos de rodio (I).

- Bajo esta propuesta se plantea, en la primera parte de este trabajo, el estudio de los complejos de sustitución de monóxido de carbono en el derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  por ligandos fosfina del tipo  $\text{P}(\text{n-RC}_6\text{H}_4)_3$ , ( $\text{n} = 2, 3$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{n} = 4$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ), que presentan diversas características estéricas y electrónicas.

Dentro de esta familia de ligandos elegida, los del tipo

$P(4-R_6H_4)_3$ , deberían permitir comparar factores electrónicos independientemente de sus características estéricas, dado que la sustitución en para del anillo fenilo no introduce apreciables modificaciones. Sin embargo, una situación opuesta es de esperar en la familia de ligandos  $P(n-CH_3-C_6H_4)_3$ , en la que el sustituyente metilo ocupa posiciones diferentes.

Paralelamente se estudiarán las reacciones del complejo  $[Rh(quin)(NBD)]$  con los ligandos mencionados.

- El proceso de sustitución del segundo grupo monóxido de carbono en especies  $[Rh(quelato)(CO)_2]$  debe transcurrir a través de un intermedio pentacoordinado (35) del tipo  $[Rh(quelato)(CO)(PR_3)_2]$ , cuya formación estará más o menos favorecida dependiendo de las características del ligando P-dador utilizado.

Basándonos en estas consideraciones, nos proponemos investigar la reactividad de los complejos monocarbonílicos  $[Rh(quin)(CO)[P(R-C_6H_4)_3]]$  frente a ligandos triarilfosfina de diferente capacidad  $\pi$ -aceptora.

Por otra parte se comprobará si el aumento de densidad electrónica sobre el átomo metálico en las especies disustituídas con respecto a los complejos monocarbonílicos, puede favorecer las interacciones metal-metal en los nuevos complejos.

- Se extenderá este estudio a las reacciones del complejo  $[Rh(quin)(CO)_2]$  frente a los ligandos difosfina  $dppe$  (1,2bis(difenil)fosfinoetano) y  $dppa$  (bis(difenil)fosfinometano). En el primer caso, la manifiesta capacidad quelatante del ligando  $dppe$  debería favorecer

la sustitución de los dos grupos monóxido de carbono del compuesto de partida, lo que daría lugar a la obtención de los deseados productos disustituídos. En el segundo caso, la mayor tendencia, frecuentemente observada, del ligando dppm a coordinarse como puente entre dos metales, respecto a la de actuar como bidentado, le hace potencialmente adecuado para el acercamiento de centros metálicos en sus reacciones con compuestos de coordinación (83), lo que sugiere la posibilidad de obtención de compuestos con enlace Rh-Rh.

El estudio se hará extensivo a las reacciones de ambos ligandos, dppe y dppm, con la especie  $[Rh(quin)(NBD)]$ .

La segunda parte de este trabajo va dirigida al conocimiento de la reactividad de los nuevos complejos  $[Rh(quin)(CO)[P(R-C_6H_5)_3]]$  frente a moléculas potencialmente oxidantes del tipo  $I_2$  y  $CH_3I$ ; y frente a moléculas  $HgX_2$  y  $Hg(X)(R')$ , con especial interés en la preparación de nuevos compuestos bimetalicos con enlace metal-metal.

- La presencia de ligandos triarilfosfina en los complejos monocarbonílicos  $[Rh(quin)(CO)[P(R-C_6H_5)_3]]$  ( $R = 4-CH_3O, 4-CH_3, 4-F, 4-Cl, 3-CH_3, 2-CH_3$ ) debe proporcionar una densidad electrónica sobre el átomo de rodio adecuada para que éstos puedan adicionar oxidativamente  $I_2$  o  $CH_3I$ . Se propone este objetivo bajo el interés de evaluar la influencia sobre estas reacciones de la diferente capacidad electrodonante y la posición de los sustituyentes de los anillos fenilo del ligando fosfina presente en el complejo de partida.



- Por otra parte se plantean las reacciones de los nuevos complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ) con  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ). Estas especies monocarbonílicas pueden ser consideradas formalmente como derivados del complejo  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ , en las que el ligando cloro y un ligando fosfina han sido reemplazados por el grupo 2-quin.

De acuerdo con la capacidad dadora del ligando N-O, es de esperar que el complejo planocuadrado en el que dicho ligando está coordinado, vea reducida la carga formal sobre el átomo de rodio respecto al compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ , favoreciendo las reacciones frente a derivados de mercurio(II).

- El estudio de la reactividad de las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con haluros y pseudohaluros de mercurio(II) se extenderá a otros derivados de mercurio(II) simétricos y asimétricos, de los tipos  $\text{Hg}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$  y  $\text{Hg}(\text{R}')(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OOC}\text{CF}_3$ ;  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ ), de fuertes demandas estéricas y diferentes características electroceptoras.

Aunque los datos acerca de la reactividad del trifluoroacetato de mercurio(II) frente a derivados de metales de transición son restringidos, se ha comprobado en trabajos relativamente recientes la formación de complejos del tipo aducto con enlaces  $\text{M}-\text{Hg}(\text{OOC}\text{CF}_3)$  a partir de carbonilocomplejos de manganeso, renio y cromo de los tipos  $[\text{MCp}(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{MCp}(\text{CO})_3\text{L}]$  y  $\text{M}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$  (84, 85). La estabilidad de dichas especies es relativa a la naturaleza básica de los ligandos presentes.

En relación con estos compuestos, es de interés señalar que la naturaleza bidentada del grupo trifluoroacetato permite formar especies

polímeros con grupos puente, como se ha detectado en el complejo  $\text{MnCp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$  mediante la resolución de la estructura cristalina (85).

Todo ello, junto a la ausencia de datos sobre la reactividad de complejos de rodio(I) frente a trifluoroacetato de mercurio(II) nos han inducido al estudio de sus reacciones con los carbonilocomplejos de rodio(I) mencionados.

El estudio paralelo de la reactividad de las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con derivados asimétricos  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{OOCCH}_3$ ) se propone con el objetivo de obtener nuevos compuestos con enlace  $\text{Rh-Hg-R}$  más estables que los descritos en la bibliografía (86).

Adicionalmente, se considera de interés la formación de este tipo de especies de potencial capacidad catalítica. Ello ha sido comprobado en el compuesto relacionado  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgAc})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2]$ , obtenido por adición de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Ac})$  al complejo de rodio(I)  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$  (87).

- Finalmente, es de señalar que una de las aplicaciones más interesantes de complejos bimetalicos con enlaces  $\text{M-Hg}$  podría estar constituida por la síntesis de compuestos organometálicos a través de la eliminación de mercurio de los productos de partida.

En este sentido, los complejos propuestos con enlaces  $\text{Rh-Hg-Ph}$  podrían ser precursores potenciales de síntesis de complejos  $\sigma$   $\text{Rh-C}_{60}$ . La investigación de esta vía de síntesis para la formación de organoderivados de rodio constituye el objetivo final del trabajo presentado.

## II. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

II. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  Y  
 $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

Compuestos organometálicos de rodio(I) con ligandos quelatos aniónicos (N-O)adores, como son bases de Schiff (3, 16, 88 - 91),  $\beta$ -cetoaminas (92), 8-oxiquinolinato y derivados (15, 17, 19, 22, 27, 30, 93) o aminoácidos (12, 23, 94), han sido ampliamente investigados. Sin embargo, existen pocos antecedentes bibliográficos sobre la capacidad coordinativa del ligando 2-quinaldinato en compuestos análogos de rodio (15), por lo cual nos planteamos en este trabajo el estudio de los mismos.

La reacción de la especie dimerica  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$  con ligandos quelantes dadores por nitrógeno y oxígeno, conduce a la formación de compuestos en los que dichos ligandos se encuentran coordinados únicamente a través del átomo de nitrógeno (95).

Sin embargo se ha puesto de manifiesto una coordinación bidentada del ligando (N-O)ador cuando la reacción se realiza en presencia de  $\text{BaCO}_3$ , dando lugar a compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{N-O})(\text{CO})_2]$  (15). En ambos casos, las reacciones transcurren lentamente y con bajos rendimientos.

Mejores resultados para la preparación de compuestos  $[\text{Rh}(\text{N-O})(\text{CO})_2]$  fueron obtenidos con la utilización de productos de partida del tipo  $[\text{Rh}(\text{N-O})(\text{diolefina})]$  (22, 46).

En nuestro caso particular, hemos sintetizado la especie neutra tetracoordinada  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  (NBD = norbornadieno, biciclo[2,2,1]hepta-2,5-dieno) por reacción en benceno del compuesto dímero  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{NBD})]_2$  con ácido 2-quinaldínico en presencia de carbonato sódico.

La reacción que tiene lugar se puede esquematizar como:

$$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{NBD})]_2 + 2 \text{ quin}^- \longrightarrow 2 [\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})] + 2 \text{ Cl}^-$$

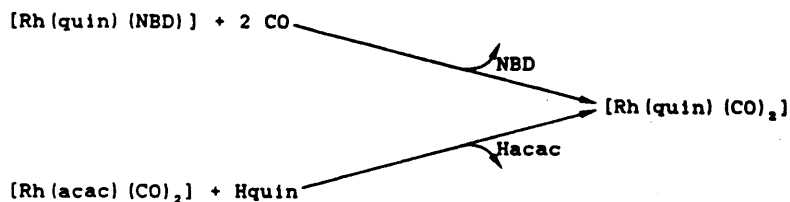
El compuesto, sólido de color naranja, obtenido con buen rendimiento, es estable al aire, soluble en los disolventes orgánicos habituales, y no electrolito en disolución de acetona  $10^{-3}\text{M}$ .

El burbujeo de CO en el seno de una disolución en diclorometano de la especie anterior,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , conduce al desplazamiento de la diolefina y a la formación del complejo dicarbonílico  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con un 70% de rendimiento.

Una vía alternativa de síntesis de esta especie dicarbonílica consiste en el tratamiento del compuesto  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  en disolución de acetona con exceso de ácido 2-quinaldínico. Con este procedimiento hemos logrado un rendimiento prácticamente cuantitativo del producto deseado, a la vez que la eliminación del uso de monóxido de carbono como reactivo de síntesis.

Las reacciones llevadas a cabo en ambos procedimientos

se representan en el esquema I:



#### ESQUEMA I

El compuesto obtenido,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , es rojo-naranja y no electrolito en disolución de acetona, relativamente estable al aire en estado sólido, si bien se observa una lenta descomposición incluso bajo atmósfera de nitrógeno y ausencia de luz. Es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y parcialmente soluble en acetona, etanol y otros disolventes orgánicos habituales. Los datos analíticos y espectroscópicos están de acuerdo con los encontrados por Ugo y col. para la misma especie (15).

Es de destacar que en los complejos análogos  $[\text{Rh}(2\text{-pyC})(\text{CO})_2]$  e  $[\text{Ir}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  ha sido postulada una interacción metal-metal en base al dicroísmo observado. Sin embargo, dicha propiedad no se observa en el complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , objeto de nuestro estudio, lo cual parece excluir la existencia de interacciones metal-metal en dicha especie. Este diferente comportamiento puede ser explicado en base al mayor requerimiento estérico del ligando 2-quinaldinato con respecto al 2-piridincarboxilato, junto con la mayor densidad

electrónica en la dirección del enlace metal-metal del átomo de iridio con respecto al átomo de rodio (15).

Ambos productos,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, medida de la conductividad eléctrica, determinación del punto de fusión (ver parte experimental) y espectroscopías IR y de RMN- $^1\text{H}$ .

#### Estudio por espectroscopia IR

Los espectros IR de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , tomados en pastilla de KBr en el rango 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestran en las figuras 1 y 3 respectivamente. La tabla 1 recoge las frecuencias a las que aparecen las absorciones más características de los ligandos presentes en los complejos.

El ligando 2-quinaldinato posee tres posiciones potenciales de coordinación: los dos oxígenos del grupo carboxilato y el nitrógeno del anillo aromático heterocíclico. Debido a ello, este ligando puede actuar como monodentado (vía O o N), bidentado (vía  $\text{O} \cdots \text{O}$  o  $\text{N} \cdots \text{O}$ ), tridentado o puente. Existen en la bibliografía varios ejemplos de ligandos tipo piridincarboxilato con los distintos modos de coordinación posibles, siendo más frecuente la coordinación bidentada vía oxígeno y nitrógeno, la cual se da en la mayoría de los complejos de rodio estudiados (15, 20, 21, 33, 79, 96, 97) y en varios de

iridio (15), cobalto (98), manganeso (98), cromo (99), molibdeno (99 - 101), wolframio (102, 103) y estaño (104). Se han encontrado coordinaciones tridentadas con el grupo carboxilato puente en compuestos de rodio (96) y wolframio (99, 103), y coordinaciones mono y tridentadas en derivados de estaño (105).

De la bibliografía consultada se deduce que la frecuencia a la que aparece la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del grupo carboxilato se modifica notablemente en función de la coordinación monodentada, bidentada o puente, de dicho grupo al átomo central (Fig. I). Así, si la coordinación es monodentada, la  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  suele aparecer en un intervalo de frecuencias entre  $1710\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ , mientras que si la coordinación es bidentada dicha banda aparece a frecuencias considerablemente menores ( $1510\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ), debido a la disminución del carácter de doble enlace entre el carbono y el oxígeno. Si el grupo  $\text{COO}^-$  actúa como puente, la  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  suele aparecer a valores intermedios ( $1620\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ ). La vibración de tensión  $\nu_{\text{ss}}(\text{OCO})$  también se modifica con la naturaleza de la coordinación del grupo carboxilato, si bien en sentido inverso y menos acusado que la  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ .

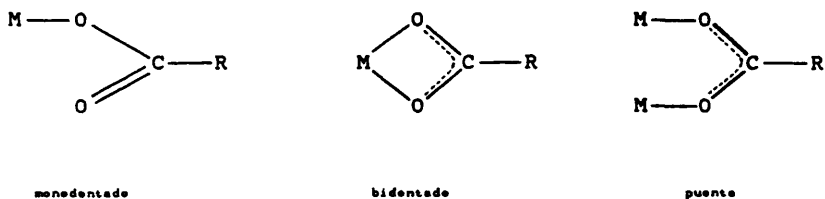


Figura I.- Diferentes modos de coordinación del grupo carboxilato.



Un segundo criterio comúnmente utilizado para determinar el modo de coordinación del grupo  $\text{COO}^-$  se establece en función del valor de la diferencia  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  ( $\Delta\nu$ ). Así, valores de  $\Delta\nu$  comprendidos entre 120 - 40 indican una coordinación bidentada, mientras que monodentada se sugiere cuando esta diferencia es del orden de 360 - 210. Valores intermedios de  $\Delta\nu$  suelen asimilarse a una naturaleza puente del grupo carboxilato.

En nuestro caso, la banda asignada a la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del ligando 2-quinaldinato aparece a  $1640 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 308$ ) para el  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , y a  $1685 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta\nu = 360$ ) para el  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , lo cual sugiere una coordinación monodentada del grupo carboxilato en ambas especies.

Por otra parte, la banda que aparece en ambos compuestos en la zona de  $1590 \text{ cm}^{-1}$  se ha asignado tentativamente a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo aromático. Este valor es consistente con una coordinación del nitrógeno heterocíclico al átomo metálico (15).

Las anteriores consideraciones sigieren que en los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  el ligando 2-quinaldinato presenta una naturaleza bidentada, a través del nitrógeno y uno de los dos oxígenos del grupo carboxilato. Se ha encontrado una forma coordinativa análoga en compuestos relacionados, determinada mediante la resolución de sus estructuras cristalinas (20, 33).

Adicionalmente a las bandas características del ligando 2-quin, los espectros IR de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  muestran las absorciones asignadas a los restantes ligandos. Así, en el caso del derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , dos bandas a  $1310$  y  $742\text{ cm}^{-1}$  se han atribuido respectivamente a las vibraciones de deformación  $\beta(\text{C-H})$  y  $\rho(\text{C-H})$  del ligando norbornadieno.

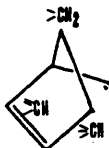
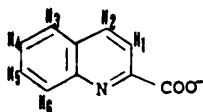
Por otra parte, el compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  presenta en la región de tensión carbonílica dos fuertes bandas a  $2100$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , consistentes con la presencia de dos grupos carbonilo en posición cis. Los desdoblamientos que presentan estas bandas se han atribuido a efectos de sólido.

#### Estudio por RMN- $^1\text{H}$

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  se recogen en las figuras 2 y 4 respectivamente. La tabla 1 presenta los valores de los desplazamientos químicos de las señales observadas junto con su asignación.

En la zona de resonancia de los protones aromáticos aparecen en ambos espectros seis señales, correspondientes a los seis hidrógenos del ligando 2-quinaldinato. La señal a campo más bajo se ha asignado al  $\text{H}_1$  del grupo 2-quin, en función del mayor desapantallamiento producido sobre el mismo por la presencia en

posición orto del grupo carboxilato. Esta señal aparece en forma de doblete por acoplamiento con el  $H_2$ . Debido a ello, el doblete que presenta idéntica constante de acoplamiento que la señal anterior se ha asignado al  $H_3$ . Los otros dos dobletes que aparecen en la región aromática de los espectros corresponden a los  $H_4$  y  $H_5$ , siendo tentativamente asignada la señal a mayor  $\delta$  al  $H_4$ , debido a su posición más cercana al heteroátomo. Sin embargo, es difícil diferenciar entre las dos señales restantes de los  $H_4$  y  $H_5$ ; ambas aparecen muy próximas y como multipletes por acoplamiento con los hidrógenos adyacentes.



Adicionalmente, el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  presenta también tres singletes anchos correspondientes a la resonancia de los hidrógenos del norbornadieno. Dos señales serían de esperar para los protones olefinicos del ligando NBD ( $>\text{CH}$ ), dada la posición cis o trans del doble enlace respecto al átomo de nitrógeno del ligando 2-quinaldinato. No obstante, entre ambas debe existir una mínima diferencia, que sólo permita la aparición de una única señal ancha, como ocurre en nuestro compuesto. Este hecho ha sido observado en la especie  $[\text{Rh}(\text{pyC})(\text{NBD})]$  (106). Es de destacar que

esta señal aparece a campo considerablemente más alto ( $\delta$  4.38 ppm) respecto al NBD libre ( $\delta$  6.74 ppm), consistente con el mayor apantallamiento que sufren los protones olefinicos al coordinarse el norbornadieno al átomo de rodio. Las señales a  $\delta$  3.97 y 1.38 ppm se han asignado a la resonancia de los protones metínicos ( $>CH$ ) y metilénicos ( $>CH_2$ ) respectivamente. Dicha asignación ha sido realizada tomando como base compuestos de rodio(I) conteniendo el ligando NBD (107, 108).

Tabla 1.- Valores más característicos de los espectros IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , (Ref. TMS),  $\delta$  (ppm), J (Hz)) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

Asignación		$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$
IR	$\nu(\text{C=O})$	---	2100 mf, 2000 mf
	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1640 mf	1685 mf
	$\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$	1350 f, 1332 mf	1325 mf
	$\Delta \nu(\text{OCO})$	308 - 290	360
	$\nu(\text{C=N})$	1591 m	1590 d
	$\beta(\text{C-H})$	1310 f	---
	$\rho(\text{C-H})$	732 m	---
	$\text{H}_1: \delta(\text{J}(\text{H}_1-\text{H}_2))$	8.53 d (9.0)	8.58 d (8.4)
	$\text{H}_2: \delta(\text{J}(\text{H}_2-\text{H}_1))$	8.36 d (9.0)	8.31 d (8.4)
	$\text{H}_3: \delta(\text{J}(\text{H}_3-\text{H}_4))$	7.05 d (8.1)	7.99 d (8.8)
RMN- $^1\text{H}$	$\text{H}_4, \text{H}_5: \delta$	7.88 m, 7.65 m	7.82 m 8.02 m
	$\text{H}_6: \delta(\text{J}(\text{H}_6-\text{H}_5))$	8.20 d (11.4)	8.39 d (9.0)
	$>\text{CH}: \delta$	4.38 sa*	---
	$>\text{CH}: \delta$	3.98 sa	---
	$>\text{CH}_2: \delta$	1.38 sa	---

\*: sa, singlete ancho.

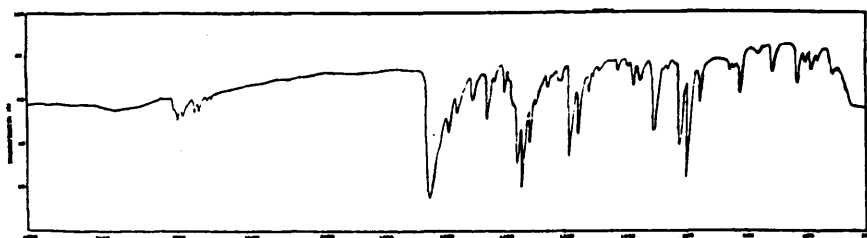


Figura 1.- Espectro IR del compuesto [Rh(quin)(NBD)].

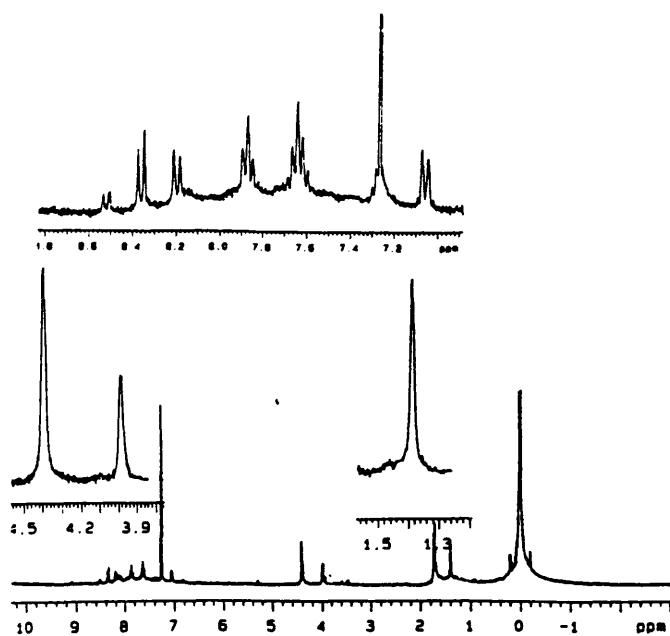


Figura 2.- Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto [Rh(quin)(NBD)].

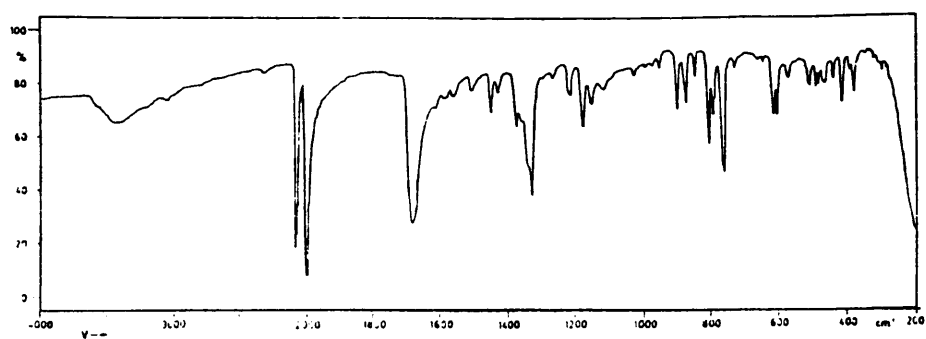


Figura 3.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

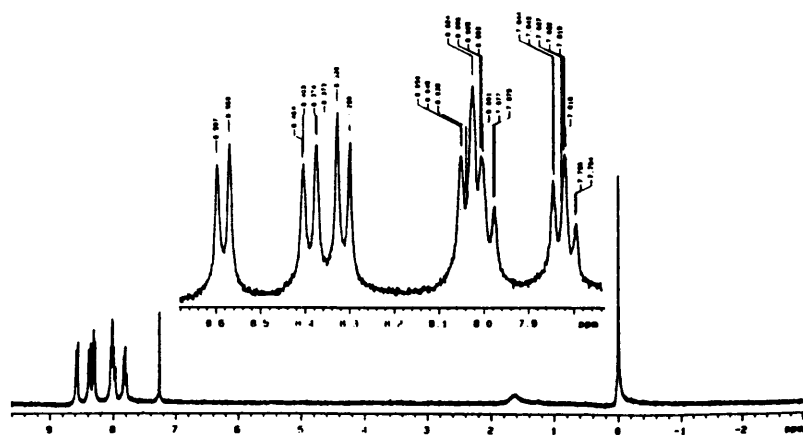


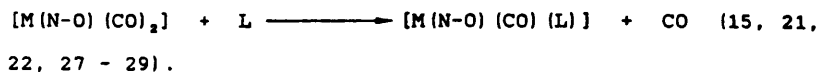
Figura 4.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

## II. 2. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS

[Rh(quin) (CO)<sub>2</sub>] Y [Rh(quin) (NBD)] FRENTE A TRIARILFOSFINAS  
SUSTITUIDAS.

Son conocidas las reacciones de sustitución en complejos dicarbonílicos del tipo [M(N-O) (CO)<sub>2</sub>] (M = Rh(I), Ir(I); (N-O) = ligando aniónico quelato dador por nitrógeno y oxígeno, como 8-oxiquinolinato y derivados, 2-piridincarboxilato etc.).

Las reacciones de estas especies [M(N-O) (CO)<sub>2</sub>] con ligandos neutros del tipo PR<sub>3</sub> o AsR<sub>3</sub> (L) han dado lugar a la sustitución de sólo uno de los dos grupos carbonilo, según se describe en la ecuación siguiente:

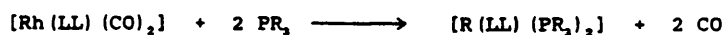


Sin embargo, la sustitución total de los grupos monóxido de carbono solamente ha sido posible por ligandos bidentados (P-P) dadores como dppe y dppen (22), o cuando se utilizan grupos P-dadores monodentados de mayor capacidad  $\pi$ -ácida que la trifenilfosfina, tal como trifenilfosfita (25, 33, 34).

Compuestos análogos exentos de monóxido de carbono, del tipo [Rh(LL) (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] han podido ser aislados por sustitución de grupos carbonilo en especies dicarbonílicas [Rh(LL) (CO)<sub>2</sub>], donde



LL = ditiocarbamato, ditiocarbonato (109). La reacción de formación de estas especies puede representarse como



En base a los datos encontrados en la bibliografía se puede deducir que la formación de especies mono o disustituidas va a depender tanto de la naturaleza de los ligandos sustituyentes como de la del ligando quelante aniónico presente en el compuesto dicarbonílico.

Por otra parte, es conocido que el complejo de Ir(I)  $[\text{Ir}(\text{oxq})(\text{COD})]$  (oxq = 8-oxiquinolínato, COD = 1,5-ciclooctadieno) da lugar a especies pentacoordinadas frente a ligandos de fuertes características  $\pi$ -aceptoras (46). Sin embargo, este comportamiento no ha sido puesto de manifiesto en el complejo análogo de Rh(I)  $[\text{Rh}(\text{oxq})(\text{COD})]$ .

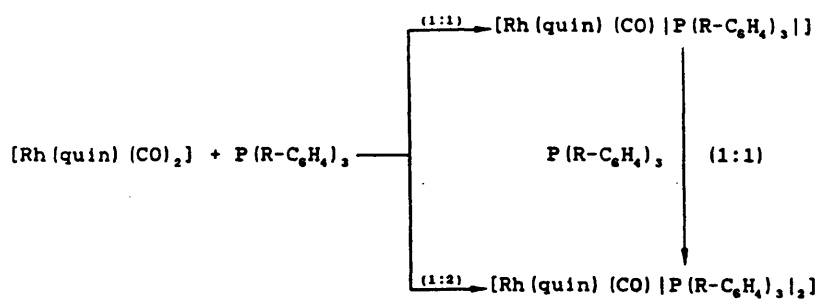
Si bien la mayor tendencia a la pentacoordinación del Ir(I) con respecto al Rh(I) ha sido bien establecida (46), también es un factor determinante de ésta la presencia de ligandos de gran capacidad  $\pi$ -aceptora (110, 111).

El diferente comportamiento observado en las reacciones de sustitución de las especies planocuatradas de rodio(I) e iridio(I), determinado fundamentalmente por la naturaleza de los ligandos presentes, junto con la falta de datos relativos a estas especies cuando contienen ligandos tipo piridincarboxilato, nos

ha motivado al estudio de las reacciones de sustitución de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , descritos en el apartado anterior, frente a ligandos monodentados dadores por fósforo de diferente capacidad electrodonante del tipo trifenilfosfina sustituidas.

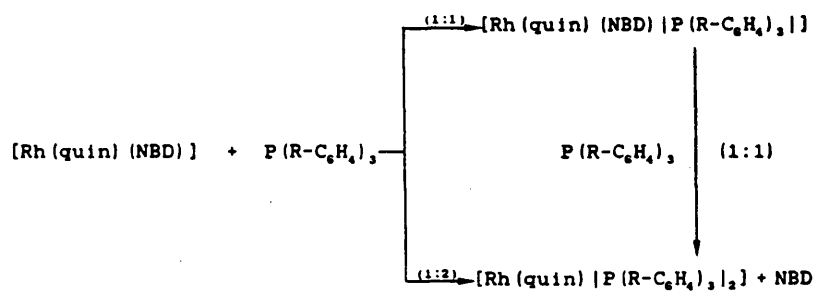
Se ha elegido para estas reacciones una familia de triarilfosfinas del tipo  $\text{P}(\text{n-R-C}_6\text{H}_4)_3$ , ( $\text{n} = 2, 3, 4$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ;  $\text{n} = 4$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ) con objeto de estudiar la influencia de las diferentes características electrónicas y estéricas de estos ligandos P-dadores.

Las reacciones llevadas a cabo y los productos obtenidos se recogen en los esquemas II y III.



( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $4\text{-CH}_3$ ,  $4\text{-F}$ ,  $4\text{-Cl}$ ,  $3\text{-CH}_3$ ,  $2\text{-CH}_3$ ).

## ESQUEMA II



(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

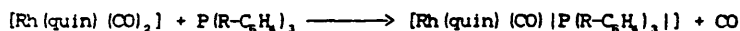
### ESQUEMA III

## II. 2. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$

(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>).

La adición del ligando triarilfosfina sustituida correspondiente a una disolución en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , en relación molar 1:1, conduce en todos los casos a la formación de compuestos monocarbonílicos que pueden ser formulados como las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en base a sus datos analíticos y espectroscópicos.

Las reacciones que tienen lugar se pueden representar como



El color de los nuevos complejos aislados, amarillo en el caso de los derivados que contienen fosfinas alquilsustituidas, y amarillo-naranja las especies análogas con fosfinas halogenadas, sugiere la no existencia de interacciones metal-metal en estos compuestos, a pesar de las características electrónicas del ligando fosfina. Se sugiere que los factores estéricos sean los determinantes de la ausencia de este tipo de interacciones en estas especies.

Todos los complejos aislados son estables al aire, solubles en acetona (el derivado de  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , sólo parcialmente), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CHCl<sub>3</sub>, y no electrolitos en disolución de acetona 10<sup>-4</sup>M.

Estas especies han sido caracterizadas por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 2), espectroscopías IR y de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P, y en algunos casos por RMN-<sup>13</sup>C.

### Estudio por espectroscopía IR

Los espectros IR de los nuevos compuestos, tomados en pastilla de KBr en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  se muestran en las figuras 5, 9, 12, 16, 19 y 22. En la tabla 2 se recogen las frecuencias a las que aparecen las absorciones más características de estas especies.

En las regiones  $1662 - 1658\text{ cm}^{-1}$  y  $1328 - 1324\text{ cm}^{-1}$  aparecen en todos los casos absorciones intensas, asignadas respectivamente a las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{ss}}(\text{OCO})$  correspondientes al grupo carboxilato del ligando 2-quinaldinato.

De la posición de dichas bandas, así como de la separación entre ambas ( $\Delta\nu$ ), se puede deducir una coordinación monodentada del grupo  $\text{COO}^-$  en estos complejos, la cual se mantiene respecto a la de los compuestos de partida. En base a este resultado, y aunque no ha sido posible la asignación de la vibración correspondiente a la  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del anillo heterocíclico del ligando 2-quinaldinato, debido a la complejidad del espectro en su zona característica, se sugiere que el ligando 2-quinaldinato debe presentar una coordinación bidentada N-O al átomo de rodio en los nuevos compuestos (96, 99, 105).

Por otra parte, la presencia de los ligandos triarilfosfina, coordinados al átomo metálico, se puede deducir en base a la observación de sus bandas más características, notablemente modificadas respecto a las que presentan los

ligandos libres (112).

En la región  $1972 - 1955 \text{ cm}^{-1}$  aparece en todos los casos una absorción muy fuerte, asignada a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonilo. Esta absorción aparece como una única banda cuando los sustituyentes (R) del ligando fosfina son  $4\text{-CH}_3\text{O}$  y  $n\text{-CH}_3$  ( $n = 4, 3, 2$ ), si bien para los derivados de  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ , la banda aparece claramente desdoblada en dos componentes. Este desdoblamiento puede ser atribuido a efectos de sólido o a la presencia de dos formas isómeras.

Si asumimos una naturaleza bidentada del ligando (N-O) dador en los nuevos derivados de sustitución de un grupo CO en las especies dicarbonílicas, se puede esperar la formación de dos isómeros según la disposición relativa de los grupos CO y  $\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3$  (19, 20, 26).

La determinación del isómero específico que se forma durante la reacción de sustitución ha sido hecha en base a la diferente influencia trans relativa de los dos átomos del ligando (N-O) dador que están enlazados al átomo de rodio. Según ella, puede considerarse que el grupo carbonilo situado en posición opuesta al átomo de mayor influencia trans debería ser el más fácilmente sustituido.

En relación con estas consideraciones, hemos de señalar que se ha recogido en la literatura el resultado de la

determinación de las estructuras cristalinas de los compuestos monocarbonílicos  $[\text{Rh}(\text{oxina})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{Rh}(\text{oxina})(\text{COD})]$ ,  $[\text{Rh}(\text{Sal-NR})(\text{CO})(\text{PR}_3)]$  o  $[\text{Rh}(\text{pyC})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  (19, 20, 30, 31), el cual ha puesto de manifiesto una mayor influencia trans del átomo de nitrógeno del anillo quelato con respecto al átomo de oxígeno.

En base a las consideraciones comentadas anteriormente, puede asumirse razonablemente que el isómero obtenido para los derivados de las fosfinas alquilsustituidas en nuestro caso, sea aquél en el que el ligando fosfina ocupa la posición trans al átomo de nitrógeno heterocíclico del ligando 2-quinaldinato.

Por otra parte, la consideración de que se pueden aislar dos isómeros cuando se emplean fosfinas halogenadas,  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ , puede ser explicada en base a la mayor capacidad  $\pi$ -ácida que presentan estos ligandos con respecto a las fosfinas alquilsustituidas, ya que en estos casos la formación de un fuerte enlace Rh-P debería contrarrestar la diferente influencia trans de los átomos de N y O del grupo 2-quin, y permitir la formación de las dos especies isómeras. Este hecho está de acuerdo con el estudio cristalográfico realizado por Leipoldt y col. en compuestos relacionados que contienen ligandos de capacidad  $\pi$ -aceptora acusada (32), como es la trifenilfosfita (33).

Por otra parte, puesto que es de esperar que un aumento en la densidad electrónica del átomo de rodio producirá un aumento de la retrodonación  $\pi \text{ M} \longrightarrow \text{CrO}$ , con la consiguiente

disminución en el valor de la  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , se puede establecer una relación entre la capacidad electrodonante del ligando fosfina (113, 114) y el valor de la frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , que coincide con los valores de los  $\text{p}K_{\text{a}}$  (116, 117) para los casos que implican ligandos de las mismas características estéricas, como son las triarilfosfinas parasustituídas. En este sentido, cabe señalar que los efectos estéricos determinan en muchos casos una diferente donocidad de la que sería de esperar sólo en función de las propiedades electrodonantes de los sustituyentes. De acuerdo con esta consideración, sólo en aquellos complejos en los que los ligandos fosfina presentan requerimientos estéricos análogos, deberán ser establecidas comparaciones relativas.

#### Estudio por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ - $(^1\text{H})$ y $^1\text{H}$

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ - $(^1\text{H})$  de los compuestos del tipo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  tomados en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia externa (Figuras 7, 11, 14, 18, 21 y 24), presentan en todos los casos una señal intensa desdoblada por acoplamiento con el átomo de  $^{103}\text{Rh}$  (spin nuclear 1/2, 100% de abundancia). Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ), desplazamientos químicos por coordinación ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ ) y constantes de acoplamiento ( $J$ ) se recogen en la tabla 3.

Los valores de los desplazamientos químicos por coordinación (115),  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ , presentan en general un decrecimiento con el incremento de la capacidad electrodonante



del sustituyente del anillo fenilo del ligando fosfina, indicando una menor electrodonación neta de éste con el incremento de la basicidad de Brönsted de la fosfina, deducida de sus valores de  $pK_a$  (Tabla I).

Tabla I.- Valores de  $pK_a$  de los ligandos triarilfosfina.

Triarilfosfina	$pK_a^a$
$P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$	4.59
$P(4-CH_3-C_6H_4)_3$	3.84
$P(4-F-C_6H_4)_3$	1.97
$P(4-Cl-C_6H_4)_3$	1.03
$P(3-CH_3-C_6H_4)_3$	3.30
$P(2-CH_3-C_6H_4)_3$	3.08

<sup>a</sup>: Valores de  $pK_a$  tomados de las referencias 116 y 117.

Sin embargo, como ya hemos comentado anteriormente, la mayor retrodonación  $dM \longrightarrow \pi^*C=O$ , deducida a partir de los valores de las tensiones  $\nu(C=O)$ , tiene lugar cuanto mayor es la capacidad electrodonante del sustituyente del anillo fenilo del ligando fosfina. Esto parece indicar que el grupo CO, presente en todos los complejos, es el responsable de compensar la mayor o menor capacidad donadora del ligando P-dador.

Es de destacar la aparición de una segunda señal, a

campos más bajos, para los derivados que contienen fosfinas halogenadas. Dicha señal presenta el mismo valor de la constante de acoplamiento que el encontrado para la señal a campos más altos para el mismo compuesto.

La aparición de estas dos señales con el mismo valor de  $^1J(\text{Rh-P})$  puede ser atribuida a la existencia de dos isómeros, lo cual es consistente con los resultados deducidos por espectroscopía IR. Puede asumirse razonablemente, que ambas formas sean productos de sustitución de un grupo monóxido de carbono del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  trans al átomo de nitrógeno o trans al átomo de oxígeno del ligando quinaldinato respectivamente.

En todo caso, los valores encontrados de los desplazamientos químicos ( $\delta$  38.6 - 42.6 ppm) y de las constantes de acoplamiento de las señales ( $^1J(\text{Rh-P})$  167.2 - 172.4 Hz) son consistentes con una distribución planocuadrada de los ligandos en torno al átomo de rodio, así como con un estado de oxidación formal +1 para el mismo (22, 26, 118) en los nuevos monocarbonil complejos aislados.

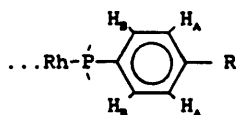
Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se muestran en las figuras 6, 10, 13, 17, 20, y 23. Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y constantes de acoplamiento ( $J$ ) para los protones de los ligandos presentes en los complejos, junto con sus asignaciones

se recogen en la tabla 4.

En todos los casos se pueden distinguir en la zona aromática de los espectros dos grupos de señales bien diferenciadas. El primero, en el rango de  $\delta$  8.7 - 7.7 ppm, correspondiente a la resonancia de los protones del grupo 2-quinaldinato, y el segundo, en el intervalo de  $\delta$  7.8 - 6.9 ppm, asignado a la resonancia de los protones aromáticos de los ligandos fosfina.

Las resonancias de los hidrógenos del ligando 2-quin se muestran análogas a las del producto de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , tanto en sus desplazamientos químicos como en sus constantes de acoplamiento.

La resonancia de los protones aromáticos de los ligandos fosfina para los derivados de  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ , muestra dos señales claramente diferenciadas, a  $\delta(\text{H}_\text{A})$  6.94 ppm (doblete,  $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B})$  7.8 Hz),  $\delta(\text{H}_\text{B})$  7.65 ppm (doblete de dobletes,  $J(\text{H}_\text{B}-\text{H})$  8.3 Hz,  $J(\text{H}_\text{B}-\text{P})$  10.6 Hz), y a  $\delta(\text{H}_\text{A})$  7.22 ppm (doblete,  $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B})$  7.5 Hz),  $\delta(\text{H}_\text{B})$  7.62 ppm (doblete de dobletes,  $J(\text{H}_\text{B}-\text{H})$  7.8 Hz,  $J(\text{H}_\text{B}-\text{P})$  11.4 Hz) respectivamente, cuyas integraciones corresponden a seis protones. Este comportamiento



parece indicar la equivalencia de los tres anillos aromáticos de los ligandos fosfina para estos dos compuestos.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los derivados [Rh(quin)(CO)P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (R = 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>) presentan una mayor complejidad en la región correspondiente a los protones aromáticos de los ligandos fosfina. Este hecho es consistente con la presencia de una mezcla de isómeros para las especies que contienen fosfinas halosustituídas, y en el caso de los complejos que contienen los ligandos P(3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y P(2-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, puede atribuirse a las propias características de los mismos.

Adicionalmente, los compuestos que contienen triarilfosfinas con sustituyentes metil o metoxi, presentan las señales características de estos grupos. Estas resonancias aparecen en todos los casos como un único singlete, lo que confirma la equivalencia de los tres anillos aromáticos de ligando P-dador y la presencia de un único isómero en estos derivados.

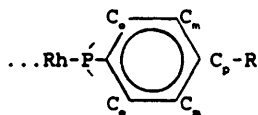
#### Estudio por espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C- (<sup>1</sup>H)

Se han registrado los espectros de RMN-<sup>13</sup>C de los derivados [Rh(quin)(CO)P(4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] y [Rh(quin)(CO)P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>], con objeto de confirmar una vez más que en las reacciones de sustitución de monóxido de carbono en la especie

[Rh(quin)(CO)<sub>2</sub>] por ligandos fosfina, tiene lugar la formación de uno o dos isómeros dependiendo de la naturaleza del ligando fosfina empleado.

Los espectros de ambos compuestos han sido tomados en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , y se presentan en las figuras 8 y 15. La tabla 5 recoge los valores de los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento y asignaciones de los átomos de carbono más característicos de los ligandos presentes en los complejos.

El espectro del derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  presenta en la región de 123.2 - 161.2 ppm cuatro señales, correspondientes a los cuatro tipos de átomos de carbono de los anillos parasustituídos del ligando fosfina. Dichas resonancias aparecen como dobletes por acoplamiento de los átomos de carbono con el átomo de fósforo. Las variaciones observadas en los valores de  $\delta$  y  $J$  con respecto al ligando libre, son coherentes con las encontradas en la bibliografía para compuestos relacionados (119, 120). Adicionalmente, una resonancia intensa a  $\delta$  55.1 ppm en forma de singlete, asignada al carbono del grupo  $\text{CH}_3\text{O}$ , completa la totalidad de las señales correspondientes a los carbonos del ligando  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ .



Por otra parte, las señales a  $\delta$  172.6 y 190.8 ppm, correspondientes a los carbonos del grupo carboxilato del ligando 2-quin y del grupo carbonilo respectivamente, aparecen, la primera como doblete con un acoplamiento de 3.8 Hz con el átomo de rodio, y la segunda como un doblete de dobletes por acoplamiento con los átomos de rodio y fósforo. Los valores de 74.7 y 24.1 Hz de las constantes de acoplamiento  $^1J(C-Rh)$  y  $^2J(C-P)$  respectivamente son coherentes con un grupo carbonilo enlazado a rodio en posición relativa cis a un átomo de fósforo (121 - 123).

El espectro de RMN- $^{13}C$ -( $^1H$ ) del derivado  $[Rh(quin)(CO)[P(4-F-C_6H_4)_3]]$  (Tabla 5) se muestra básicamente análogo al encontrado para el derivado de  $P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$ . Es de destacar la presencia de resonancias adicionales de menor intensidad en todas las zonas del espectro correspondientes a los grupos carboxilato, carbonilo y fosfina comentadas anteriormente para el complejo conteniendo el ligando  $P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$ . Estas señales presentan desdoblamiento análogos a los de las señales más intensas. Estos resultados son consistentes con la mezcla de isómeros ya propuesta para el complejo  $[Rh(quin)(CO)[P(4-F-C_6H_4)_3]]$ , lo cual está de acuerdo con la interpretación de los resultados obtenidos mediante otras técnicas espectroscópicas ya comentadas.

Los intentos de separación de las dos especies isómeras, empleando métodos cromatográficos o de cristalización fraccionada, han resultado infructuosos en todos los casos.

El estudio de esta nueva familia de compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  nos permite concluir que:

- Su formación tiene lugar por sustitución de un grupo carbonilo en la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  por cada uno de los ligandos triarilfosfina estudiados.
- Dependiendo de la naturaleza del ligando P-dador utilizado, los productos de reacción aislados corresponden a especies únicas o a mezclas de isómeros.

Tabla 2.- Puntos de fusión, datos analíticos y absorciones IR más características de los compuestos [Rh(quin)(CO)]P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] [R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>].

Compuesto	P.F. (°C)	Análisis (enc. (calc.))				IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )			
		% C	% H	% N		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$
[Rh(quin)(CO)]P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	112	58.4 (58.7)	4.2 (4.1)	1.9 (2.1)		1959 mf	1658 mf	1325 mf	333
[Rh(quin)(CO)]P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	225	62.9 (63.3)	4.7 (4.5)	2.5 (2.3)		1961 mf	1660 mf	1324 mf	336
[Rh(quin)(CO)]P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	178	55.9 (56.2)	2.9 (2.9)	2.3 (2.3)		1970 mf 1960 mf	1660 mf	1325 mf	335
[Rh(quin)(CO)]P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	135	51.6 (52.1)	2.9 (2.7)	2.2 (2.1)		1973 mf 1960 mf	1660 mf	1324 mf	336
[Rh(quin)(CO)]P(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	242	63.2 (63.3)	4.7 (4.5)	2.0 (2.3)		1960 mf	1662 mf	1328 mf	334
[Rh(quin)(CO)]P(2-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	250	62.9 (63.3)	4.4 (4.5)	2.3 (2.3)		1955 mf	1661 mf	1325 mf	336



Tabla 3.- Datos de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  (disolución de  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia externa) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ ) ( $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz)).

Compuesto	$\delta$	$(\delta^*)^a$	$\Delta\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$^1J$ (P-Rh)
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	38.6 d	-10.6	49.2	168.1
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	40.9 d	-8.3	49.2	168.5
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	41.2 d	-9.3	50.5	171.6
	41.1 d		50.4	171.6
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	42.4 d	-8.7	51.1	172.0
	42.2 d		50.9	172.4
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	42.6 d	-5.3	47.9	169.0
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(2-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	39.3 d	-27.8	67.1	167.2

$\delta^*$ : ( $\delta^*$ ), desplazamiento químico del ligando libre; valores tomados de la referencia 124.

Tabla 4.- Datos de los espectros de RMN- H ( $\delta$  (ppm), J (Hz)) de los compuestos [Rh(quin)(CO)(P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>).

Asignación	R =						[Rh(quin)(CO)(P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>a</sup>					
							4-CH <sub>3</sub> O	4-CH <sub>3</sub>	4-F	4-Cl	3-CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>
3-quin	H <sub>1</sub> : d (J(H <sub>1</sub> -H <sub>2</sub> ))	0.46 d (0.1)	0.44 d (0.4)	0.50 d (0.1)	0.50 d (0.4)	0.44 d (0.4)	0.46 d (0.4)	0.44 d (0.4)	0.46 d (0.4)	0.44 d (0.4)	0.44 d (0.4)	0.44 d (0.4)
	H <sub>2</sub> : d (J(H <sub>2</sub> -H <sub>1</sub> ))	0.51 d (0.1)	0.50 d (0.4)	0.52 d (0.1)	0.52 d (0.4)	0.52 d (0.4)	0.51 d (0.1)	0.50 d (0.4)	0.52 d (0.1)	0.52 d (0.4)	0.52 d (0.4)	0.52 d (0.4)
	H <sub>3</sub> : d (J(H <sub>3</sub> -H <sub>4</sub> ))	7.05 d (0.4)	7.04 d (7.0)	7.06 d (0.4)	7.06 d (7.0)	7.05 d (7.0)	7.05 d (0.4)	7.04 d (7.0)	7.06 d (0.4)	7.06 d (7.0)	7.05 d (7.0)	7.05 d (7.0)
	H <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> : d	7.70 m, 7.84 m	7.68 m, 7.83 m	7.75-7.74 m	7.74 m, 7.88 m	7.70 m, 7.85 m	7.68 m, 7.84 m	7.68 m, 7.83 m	7.75-7.74 m	7.74 m, 7.88 m	7.70 m, 7.85 m	7.70 m, 7.85 m
	H <sub>6</sub> : d (J(H <sub>6</sub> -H <sub>5</sub> ))	0.64 d (0.6)	0.63 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.64 d (0.6)	0.63 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.60 d (0.6)	0.60 d (0.6)
P(R-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>A</sub> : d (J(H <sub>A</sub> -H <sub>B</sub> ))	0.84 d (7.0)	7.22 d (7.0)	7.16 dd, J(H <sub>A</sub> -P) 10.6 (7.0)			0.84 d (7.0)	7.22 d (7.0)	7.17 dd, J(H <sub>A</sub> -P) 14.5 (7.0)			
	H <sub>B</sub> : d (J(H <sub>B</sub> -H))											
	H <sub>B</sub> : d (J(H <sub>B</sub> -P))											
	CH <sub>3</sub> : d	3.03 s	3.30 s	---	---	---	3.03 s	3.30 s	---	---	3.30 s	3.30 s

<sup>a</sup> Disolvente CDCl<sub>3</sub>, TMS como referencia interna

Tabla 8.- Datos de los espectros de RMN-<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H (disolución de CDCl<sub>3</sub>) de los compuestos [M(quin)(CO)IP(C-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] (R = 4-CH<sub>3</sub>-O-, 4-F) y de los análogos libres correspondientes.

Asignación	P(4-CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		[M(quin)(CO)IP(4-CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]		P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>		[M(quin)(CO)IP(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ]	
	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	55.0 s	---	---	---	---	---	---
	C - P	123.7 d	<sup>1</sup> J(C-P): 11.3	<sup>1</sup> J(C-P): 87.8	122.3 dd	<sup>1</sup> J(C-P): 10.0 <sup>2</sup> J(C-P): 4.7	127.1 dd	<sup>1</sup> J(C-P): 86.0 <sup>2</sup> J(C-P): 4.3
	C(=O) resonante a C - P	124.8 d	<sup>2</sup> J(C-P): 20.4	<sup>2</sup> J(C-P): 12.0	125.3 dd	<sup>2</sup> J(C-P): 21.3 <sup>2</sup> J(C-P): 7.0	126.2 s intenso 126.3 s débil	
	C(=O) resonante a C - P	114.0 d	<sup>2</sup> J(C-P): 7.0	<sup>2</sup> J(C-P): 11.0	119.0 dd	<sup>2</sup> J(C-P): 7.0 <sup>2</sup> J(C-P): 20.0	115.0 s	
	C(=O) (C-OMe)	100.0 s	---	<sup>2</sup> J(C-P): 9.0	105.3 s	<sup>2</sup> J(C-P): 200.0	104.3 dd intenso 105.0 dd débil	<sup>1</sup> J(C-P): 200.0 <sup>2</sup> J(C-P): 9.0 <sup>1</sup> J(C-P): 204.3 <sup>2</sup> J(C-P): 1.0
CO	---	---	100.0 dd	<sup>1</sup> J(C-OMe): 74.7 <sup>2</sup> J(C-P): 24.1	---	---	100.45 dd intenso 100.6 dd débil	<sup>1</sup> J(C-OMe): 73.0 <sup>2</sup> J(C-P): 24.3 <sup>1</sup> J(C-OMe): 74.0 <sup>2</sup> J(C-P): 20.7
COO (quin)	---	---	175.0 d	<sup>2</sup> - <sup>2</sup> J(C-OMe): 3.0	---	---	175.0 d ancho	<sup>2</sup> - <sup>2</sup> J(C-OMe): 3.0

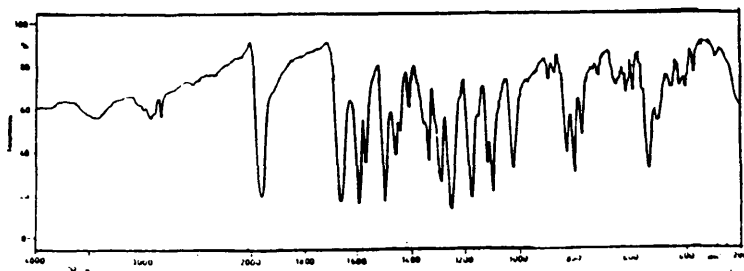


Figura 5.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

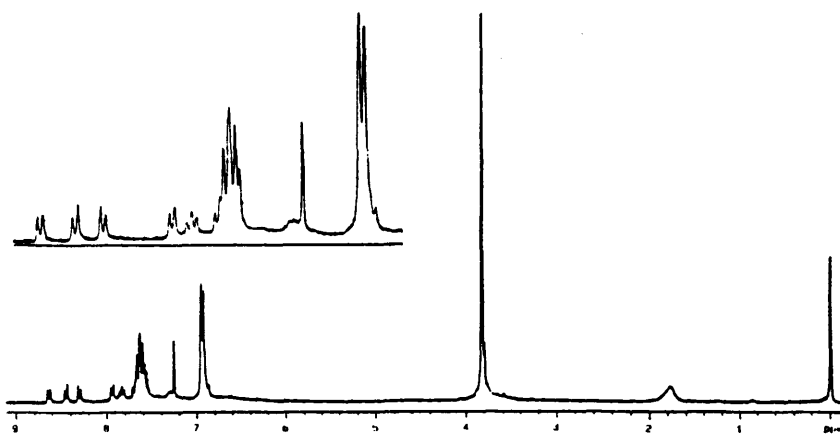


Figura 6.- Espectro de  ${}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Figura 7.- Espectro de  ${}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

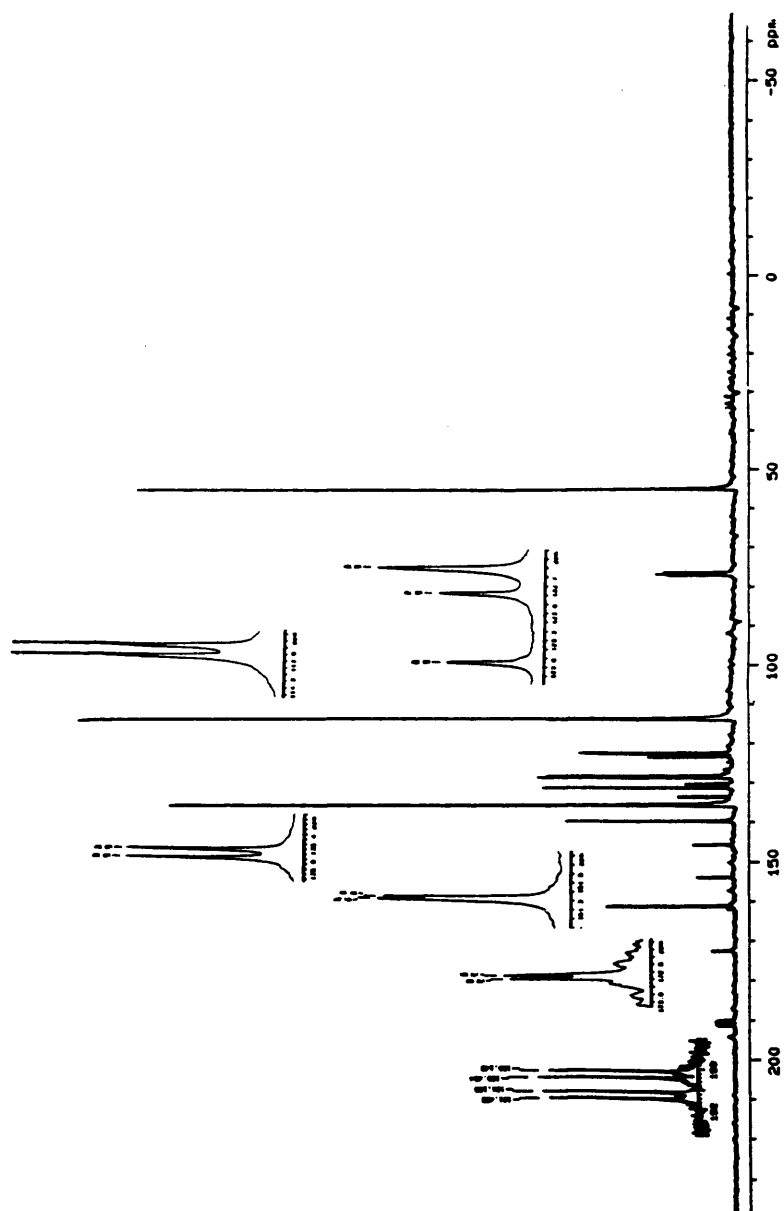


Figura 8.- Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

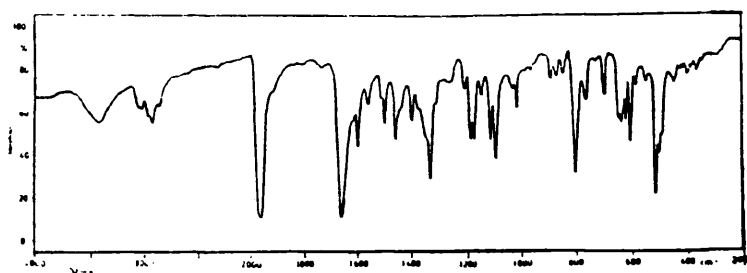


Figura 9.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

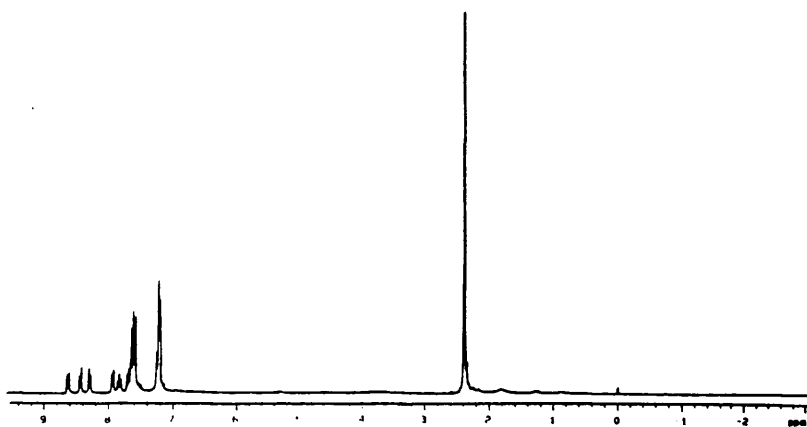


Figura 10.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

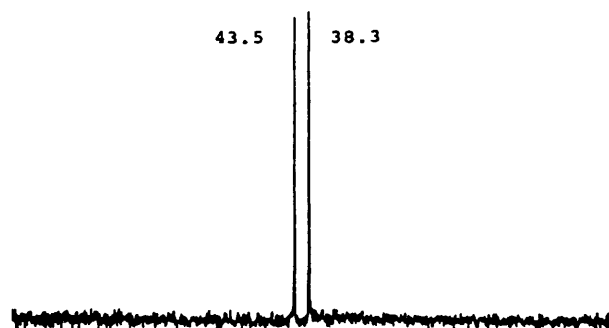


Figura 11.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

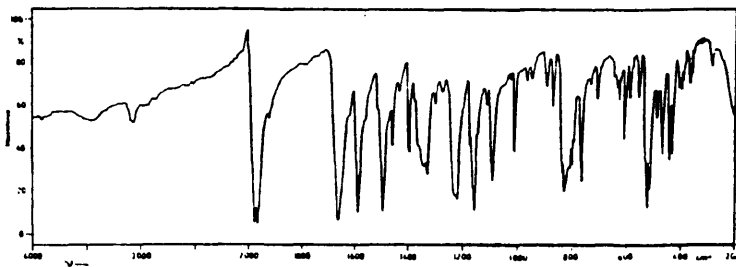


Figura 12.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

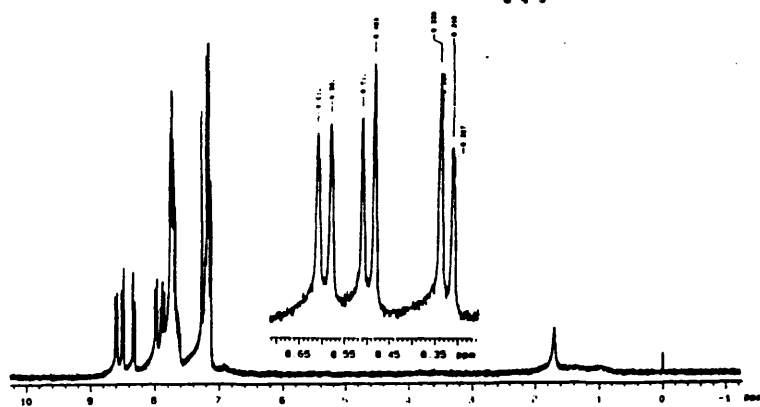


Figura 13.- Espectro de  $100\text{MHz-}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

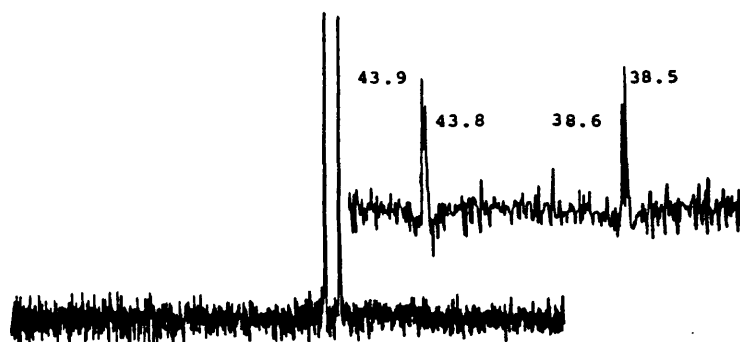


Figura 14.- Espectro de  $100\text{MHz-}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

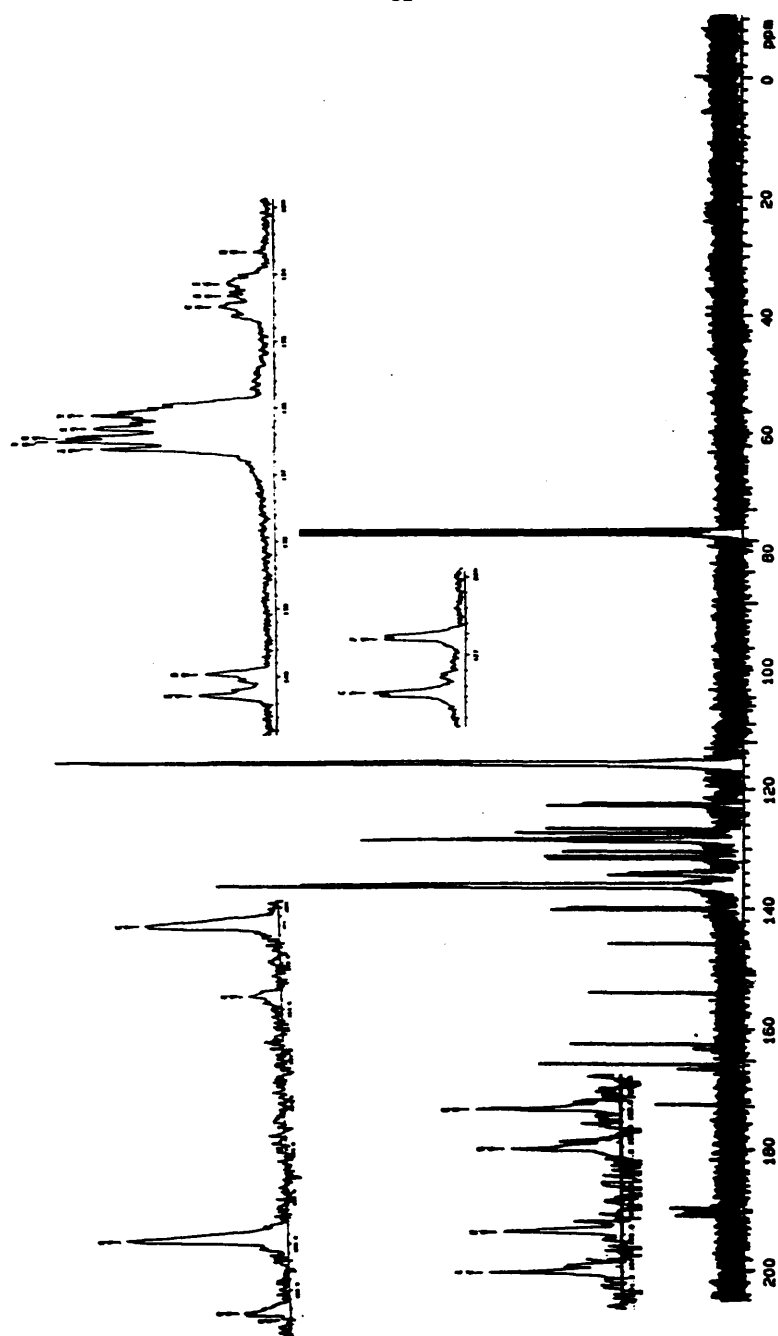


Figura 15.- Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]\text{Rh}(\text{CO})_2$ .



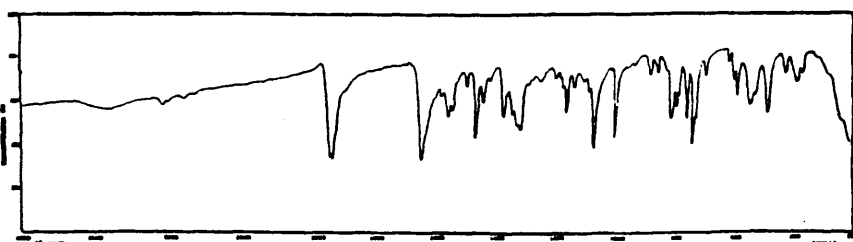


Figura 16.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Figura 17.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

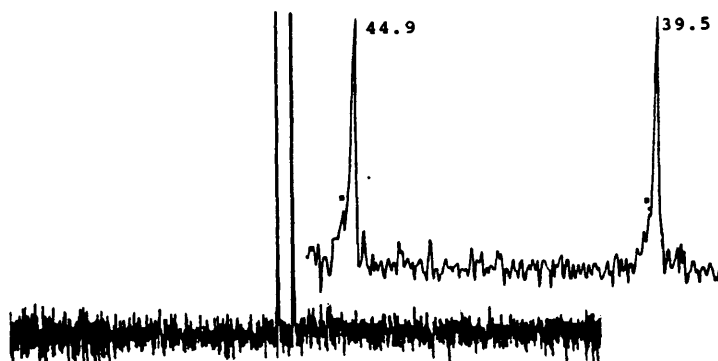


Figura 18.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

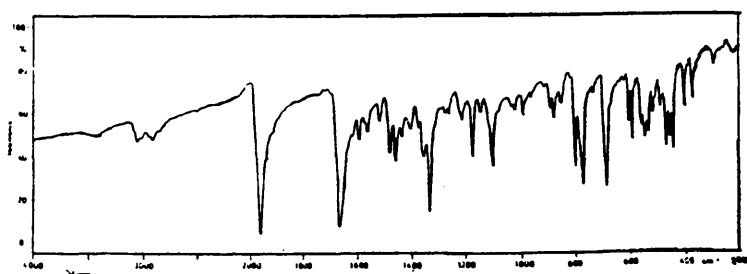


Figura 19.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

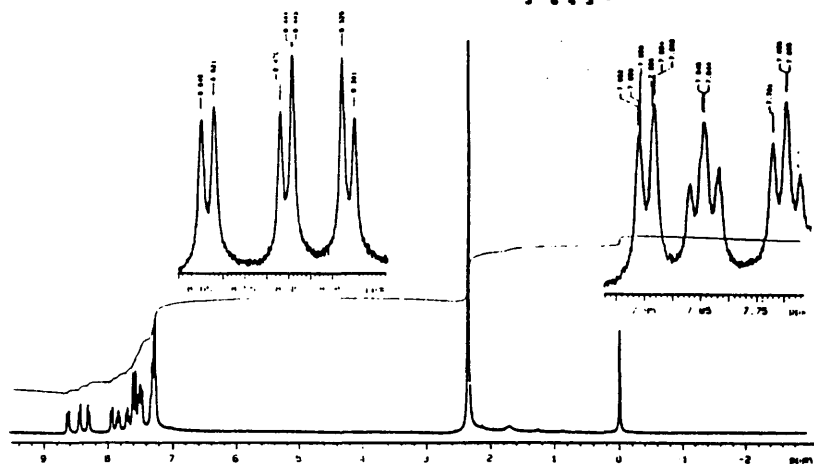


Figura 20.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

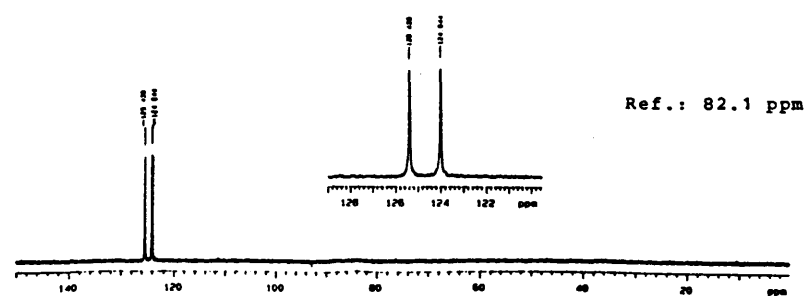


Figura 21.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

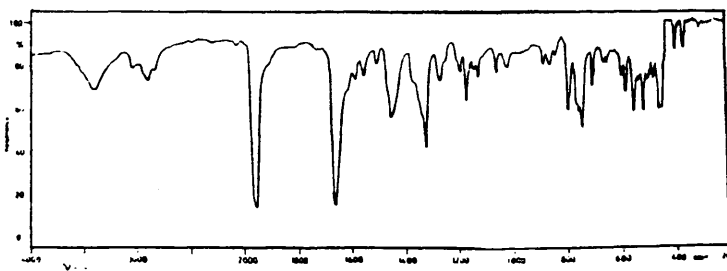


Figura 22.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

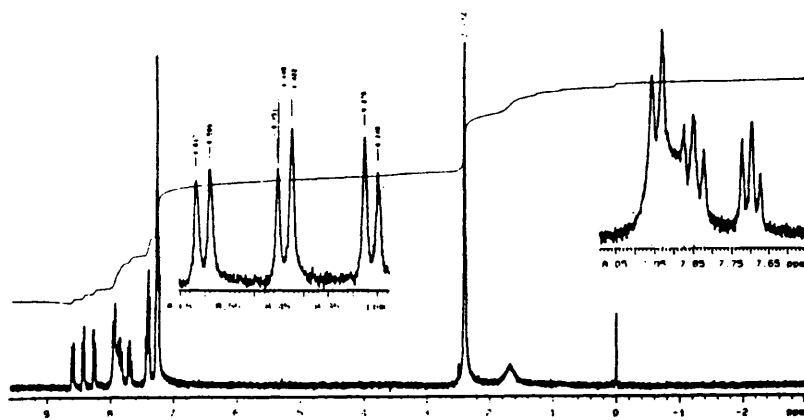


Figura 23.- Espectro de  ${}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Figura 24.- Espectro de  ${}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

II. 2. 2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$   
 $(\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{CH}_3)$ .

Las reacciones del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con los ligandos P-dadores  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $(\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{CH}_3)$  en proporción molar 1:2, conducen a la formación de compuestos cuyos datos espectroscópicos y analíticos están de acuerdo con la formulación  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ . Las nuevas especies pentacoordinadas han sido también obtenidas a partir de las reacciones de los compuestos monocarbonílicos descritos en el apartado anterior con la fosfina correspondiente en relación molar 1:1 (esquema II).

No existen antecedentes en la bibliografía de este tipo de reacciones en dicarbonilocomplejos planocuartados de Rh(I) con ligandos (N-O)dadores. La reacción de  $[\text{Rh}(\text{O}-\text{O})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  ((O-O) = N-hidroxil-N-nitroso-bencenaminato-O,O') con exceso de trifenilfosfina es el único antecedente encontrado (125, 126), si bien el producto obtenido no ha sido todavía perfectamente caracterizado.

Cuando la triarilfosfina utilizada es  $\text{P}(2-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , independientemente de la relación molar complejo/fosfina empleada, sólo se aísla del medio de reacción la especie planocuadrada  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(2-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Este comportamiento posiblemente sea debido a las características estéricas del ligando  $\text{P}(2-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , aunque una explicación alternativa surge

al considerar la alta capacidad  $\sigma$ -dadora de dicho ligando, puesta de manifiesto en el complejo planocuadrado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{2-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , lo cual debe conferir una alta densidad electrónica al átomo de rodio, por lo que la coordinación de un segundo ligando fosfina no parece estar favorecida.

Los nuevos compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  obtenidos se han aislado en estado sólido en dos formas isómeras, que llamaremos "a" y "b", con excepción del derivado de  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ , del que sólo se forma la especie correspondiente a la serie de isómeros del tipo "a".

Los compuestos sólidos obtenidos son de color amarillo claro (serie "a") o naranja claro (serie "b"), neutros en disolución de acetona y estables en estado sólido en condiciones ambientales, si bien tras largos periodos en disolución evolucionan hacia las especies planocuatradas  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Son solubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y parcialmente solubles en acetona, etanol, metanol etc.

La separación de los isómeros puros no ha podido llevarse a cabo de forma sistemática. En el caso de los derivados con  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ , se obtienen en principio mezclas conjuntas de los dos tipos de isómeros, que posteriormente pueden ser separados. Cuando el ligando fosfina es  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ , los isómeros se aíslan de la disolución de reacción por separado, debido a la diferencia de solubilidad que presentan en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano. Finalmente, cuando el ligando es  $\text{P}(3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ , se

obtiene únicamente el isómero "a", que posteriormente evoluciona hacia el isómero "b".

Las nuevas especies obtenidas se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 6), espectroscopia IR y en algunos casos por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

#### Estudio por espectroscopia IR

Los espectros IR de los compuestos

$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , registrados en pastilla de KBr en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , se muestran en las figuras 25, 28, 32, 35 y 37 (isómeros tipo "a") y en las figuras 31, 34, 36 y 39 (isómeros tipo "b"). La tabla 7 recoge los valores de las frecuencias de las bandas más características de estos espectros, así como su asignación.

Es de destacar que los espectros IR (en pastilla de KBr) de los compuestos de la serie de isómeros "a" son significativamente diferentes de los de la serie "b". En la figura II se comparan las regiones carboxílica y carbonílica de los espectros de ambos tipos de isómeros de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  y del correspondiente complejo planocuadrado de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

En ambas series de isómeros (Tabla 7), la vibración de

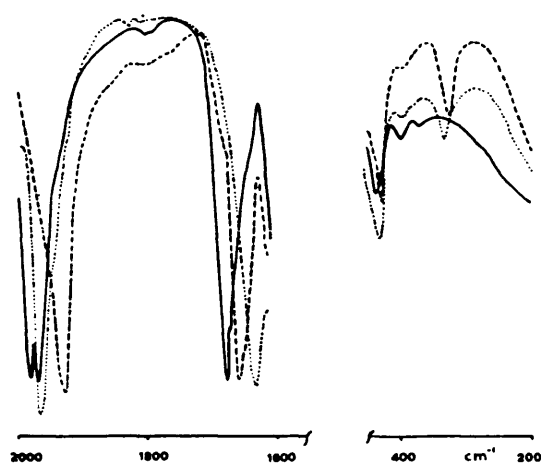


Figura II.- Comparación de los espectros IR de los compuestos

- (—)  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 (---) "a"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  y  
 (....) "b"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ .

tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del ligando carbonilo aparece como una única banda de fuerte intensidad, a frecuencias menores que la tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los correspondientes  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  de partida (Tabla 2). Este hecho es consistente con un aumento en la densidad electrónica del átomo de rodio debido a la coordinación del segundo ligando fosfina. Dicho desplazamiento hacia frecuencias más bajas es más acusado en los isómeros de la serie "a" que en los de la serie "b". Dentro de cada serie, la secuencia de los valores de la  $\nu(\text{C}=\text{O})$  se mantiene en concordancia

con la capacidad electrodonante del ligando fosfina, deducida en el apartado anterior.

En la zona  $1640 - 1351 \text{ cm}^{-1}$  de los espectros aparecen bandas asignadas a los modos de vibración del grupo  $\text{-COO}^-$  del ligando 2-quinaldinato. Se observa en todos los casos una disminución de la frecuencia  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y un aumento de la  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  con respecto a los monocarbonilos planocuadrados de partida. Este comportamiento puede indicar una nueva interacción a través del oxígeno del grupo  $\text{-C=O}$ , no coordinado en los productos tetracoordinados iniciales. Estas modificaciones en la región carboxílica de los espectros son también de diferente magnitud entre las dos series de isómeros, de modo que los valores más bajos de  $\Delta\nu(\text{OCO}) = \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  corresponden a los derivados de la serie "b".

La posición de la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  aparece en el intervalo de  $1618 - 1610 \text{ cm}^{-1}$  para los isómeros "b", y  $1640 - 1631 \text{ cm}^{-1}$  para los isómeros "a". Dado que en los complejos en los que los ligandos carboxilato se coordinan en forma monodentada los valores de las  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  aparecen a frecuencias mayores de  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , dicha posibilidad parece ser descartada en nuestros compuestos. Por otra parte, como ya se ha comentado, en la mayoría de los 2-piridincarboxilato complejos se ha observado que la coordinación de dicho ligando tiene lugar a través del átomo de nitrógeno piridínico y de uno de los oxígenos del grupo carboxilato.



En base a las consideraciones anteriores, parece quedar descartada, para los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , una coordinación monodentada del ligando 2-quinaldinato tanto a través sólo del nitrógeno como sólo de uno de los oxígenos del grupo carboxilato, lo cual excluye la posibilidad de un entorno tetracoordinado para el átomo de rodio.

Nuevas bandas respecto a los complejos planocuartados de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , aparecen en el intervalo  $352 - 346 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla 7, Fig. II). Estas absorciones pueden ser tentativamente atribuidas a las vibraciones de tensión metal-oxígeno enlazado al carbono por un doble enlace ( $\nu_{\text{Rh-O=C}}$ ) (96, 127, 128), y se justifican como debidas a la presencia de interacciones adicionales a través del oxígeno no coordinado del grupo carboxilato. Esta sugerencia está también en buen acuerdo con el valor ya comentado de la frecuencia  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $1640 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ ), característica en complejos relacionados con una coordinación O-O bidentada o puente de los grupos carboxilato (96, 105).

Por todo ello sugerimos que en estos compuestos el ligando 2-quinaldinato se coordina bidentado al átomo de rodio, a través del nitrógeno heterocíclico y de uno de los oxígenos del grupo  $-\text{COO}^-$ . Posibles interacciones adicionales del otro oxígeno del grupo carboxilato con el átomo de rodio de otra molécula son también sugeridas. En base a los valores de las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ , estas interacciones intermoleculares deberían ser mayores en las especies de la serie "b".

En contraste, los espectros IR en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CHCl}_3$ , resultan prácticamente iguales para los isómeros "a" y "b" de cada ligando fosfina (Tabla 8).

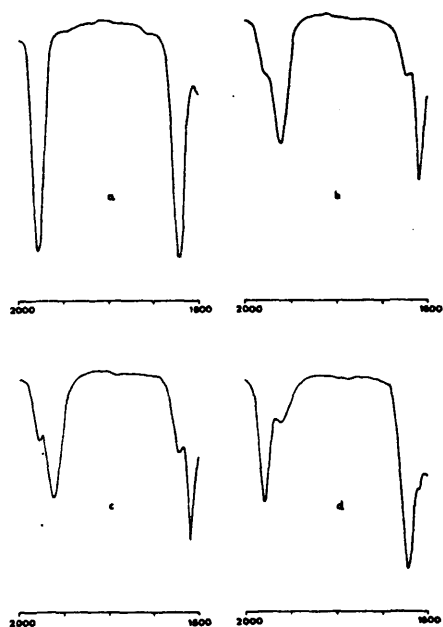


Figura III.- Espectros IR ( $2000 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los compuestos

- (a):  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$
- (b):  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  en solución reciente
- (c):  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  después de 3 h en solución
- (d):  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  después de 20 h en solución.

Los espectros IR de disoluciones recientes en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  muestran en todos los

casos las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  como bandas intensas y agudas con un hombro bien definido. Estos hombros aparecen a la misma frecuencia que las vibraciones relacionadas  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  de los espectros IR en disolución de los monocarbonilocomplejos planocuatros de partida (Tabla 8). Como se muestra en la figura III, se observa, al aumentar el tiempo en disolución, un aumento en la intensidad de los hombros y una disminución en la intensidad de las bandas, de modo que después de 24 horas sólo están presentes en el espectro las absorciones características de los compuestos tetracoordinados iniciales.

El conjunto de los resultados anteriores parece indicar que los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , que se obtienen en dos formas isómeras, "a" y "b", en estado sólido, se comportan en disolución como una única especie, la cual evoluciona con el tiempo hacia los compuestos de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Debido a ello, no ha sido posible una caracterización por difracción de Rayos X, ya que todos los intentos de cristalización de estos compuestos han resultado infructuosos.

#### Estudio por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ - $(^1\text{H})$ y $^1\text{H}$

Se han registrado los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ - $(^1\text{H})$  de los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  (isómeros "a",  $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ; isómero "b",  $\text{R} = 4-\text{F}$ ) en disoluciones recientemente preparadas de  $\text{CDCl}_3$  (Figs. 27, 30, 33).

En todos los casos los espectros presentan una única señal ancha, sin acoplamiento con el átomo de  $^{103}\text{Rh}$  ( $I = 1/2$ ). Los valores de  $\delta$  a los que aparecen estas resonancias se recogen en la tabla 9.

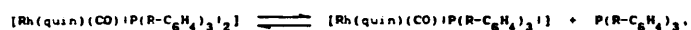
Es de señalar que no se observan modificaciones en dicha señal para los isómeros "a" y "b" de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ .

Una o dos señales deberían esperarse en los espectros de estos derivados, dependiendo de la equivalencia o no de los dos ligandos fosfina presentes, pero en todo caso las señales tendrían que aparecer desdobladas por acoplamiento con el átomo de rodio. La ausencia de estos desdoblamientos puede ser explicada asumiendo que en disolución tienen lugar rápidos procesos de intercambio.

Los espectros del derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  registrados a tiempos variables, ponen de manifiesto un desplazamiento de la señal hacia menores valores de  $\delta$ , pero en ningún caso ha sido observado acoplamiento Rh-P. Después de aproximadamente 20 minutos, el espectro presenta una señal ancha a  $\delta$  26.8 ppm; dicho valor es aproximadamente intermedio entre la posición de la señal en el complejo planocuadrado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  de partida ( $\delta$  41.1 ppm) y la que presenta el ligando libre  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$  ( $\delta$  -9.1 ppm). Después de 5 horas se registró de nuevo el espectro, no observándose modificaciones ni en la posición ni en la forma de la señal con

respecto al tomado después de 20 minutos de haber preparado la disolución. Por otra parte, el espectro de este compuesto no presenta modificaciones cuando es registrado después de haber añadido ligando fosfina a la disolución. Un comportamiento análogo se ha observado en compuestos relacionados (25, 26).

De todo lo anteriormente expuesto se puede asumir que en disolución los monocarbonilcomplejos pentacoordinados estudiados,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , se transforman en los correspondientes complejos planocuadrados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  mediante el equilibrio dinámico

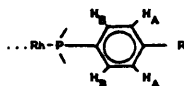


y que puede existir un rápido proceso de intercambio entre los ligandos fosfina libre y coordinado (25, 26).

Se han registrado los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$  (isómeros "a" y "b"),  $3-\text{CH}_3$ ) en disoluciones de  $\text{CDCl}_3$ , recientemente preparadas (Figs. 26, 29 y 38), y en algunos casos después de 20 horas de preparada la disolución (Figura IV).

Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y de las constantes de acoplamiento ( $J$ ) de las resonancias más significativas de los espectros, así como las asignaciones de las mismas, se recogen en la tabla 10.

En todos los casos, las resonancias correspondientes a los protones metílicos de los sustituyentes de los ligandos fosfina aparecen como singletes únicos (Fig. IV(a)). Las señales



asignadas a los hidrógenos  $H_A$  y  $H_B$  de los anillos aromáticos de los grupos  $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$  y  $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$  en los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  se muestran como dobletes con la misma constante de acoplamiento ( $J(H_A-H_B)$  8.7 y 8.0 Hz respectivamente), no observándose acoplamiento de los  $H_B$  con el átomo de fósforo (Figs. 26 y 29). Este hecho puede asumirse teniendo en cuenta el equilibrio propuesto anteriormente, ya que éste supone una modificación continua de la densidad electrónica sobre el átomo de fósforo.

Es de destacar que los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los isómeros "a" y "b" de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  resultan idénticos, lo que confirma las conclusiones del estudio por espectroscopía IR en disolución y por RMN- $^{31}\text{P}$ .

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  registrados después de 20 horas de haber preparado las disoluciones (Fig. IV(b), Tabla 10), presentan señales adicionales a valores de campo análogos a los encontrados para los compuestos planocuatros (Tabla 4) y los ligandos fosfina correspondientes, lo cual está en buen acuerdo con la

interpretación realizada anteriormente de los resultados del estudio por RMN- $^{31}\text{P}$  y espectroscopía IR en disolución.

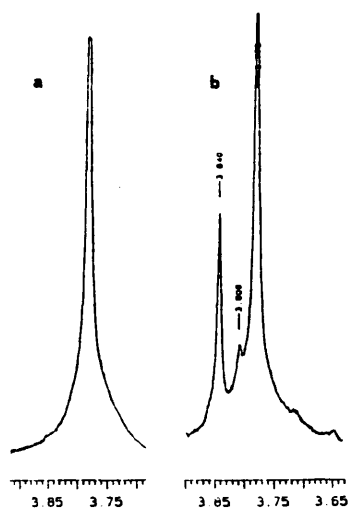
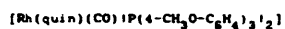


Figura IV.- Región de los protones  $-\text{OCH}_3$  del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto



(a): disolución reciente de  $\text{CDCl}_3$

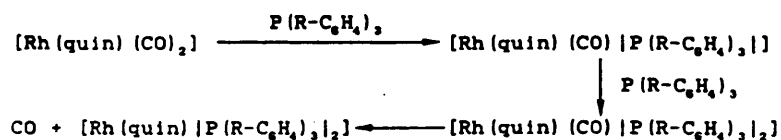
(b): 20 h. en disolución de  $\text{CDCl}_3$

Del estudio realizado sobre los nuevos compuestos pentacoordinados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $4\text{-CH}_3$ ,  $4\text{-F}$ ,  $4\text{-Cl}$ ,  $3\text{-CH}_3$ ) se pueden destacar los siguientes resultados:

- La formación de los complejos tiene lugar por reacción de las especies planocuatridas  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  o  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con la correspondiente triarilfosfina en relación

molar 1:2 o 1:1 respectivamente.

- Dichas especies pueden ser consideradas como intermedios previos a la formación de los compuestos exentos de monóxido de carbono  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  según el esquema



- El hecho de ser aislados en estado sólido puede ser atribuido a la presencia del anillo aromático condensado en el ligando 2-quinaldinato, que permite modular los factores electrónicos y estéricos necesarios para su estabilidad.
- La inestabilidad observada en disolución para esta especies pentacoordinadas parece indicar que la presencia del segundo ligando fosfina provoca la labilidad de los enlaces Rh-P y un rápido proceso de intercambio entre ambos ligandos P-dadores, evolucionando dichas especies con el tiempo hacia el derivado estable en disolución  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .



Tabla 6.- Color, rendimiento y datos analíticos de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$   
 (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl, 3- $\text{CH}_3$ ).

Compuesto	Color	Rendimiento (%)	Análisis (enc. - calc.)		
			%C	%H	%N
"a"	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	83	62.67 (63.18)	4.63 (4.76)	1.44 (1.39)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	34	68.22 (68.87)	5.49 (5.27)	1.52 (1.53)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	35	58.81 (60.35)	3.38 (3.21)	1.56 (1.48)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	30	53.71 (54.57)	3.09 (2.90)	1.31 (1.35)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	66	68.19 (68.87)	5.07 (5.27)	1.68 (1.53)
"b"	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	28	68.15 (68.87)	5.20 (5.27)	1.46 (1.53)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	45	58.72 (60.35)	3.45 (3.21)	1.50 (1.48)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	42	53.83 (54.57)	3.05 (2.90)	1.35 (1.35)
	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$	23	67.84 (68.87)	5.88 (5.27)	1.58 (1.53)

Tabla 7.- Absorciones IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) más características de los compuestos[Rh(quin)(CO)IP(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>).

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu(\text{OCO})$	$\nu(\text{Rh}-\text{O})$
-a-	[Rh(quin)(CO)IP(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1911 mf	1634 mf	1353 f	281 347 d
	[Rh(quin)(CO)IP(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1830 mf	1633 mf	1360 f	273 350 d
	[Rh(quin)(CO)IP(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1820 mf	1633 mf	1355 f	278 346 d
	[Rh(quin)(CO)IP(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1926 mf	1640 mf	1351 f	289 349 d
	[Rh(quin)(CO)IP(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1918 mf	1631 mf	1352 f	279 345 d
-b-	[Rh(quin)(CO)IP(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1950 mf	1610 mf	1362 f	246 350 d
	[Rh(quin)(CO)IP(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1958 mf	1612 mf	1381 f	251 346 d
	[Rh(quin)(CO)IP(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1962 mf	1618 mf	1365 f	253 349 d
	[Rh(quin)(CO)IP(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	1950 mf	1617 mf	1363 f	254 352 d

Tabla 8.- Datos de los espectros IR en disolución reciente de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos

$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO}) | \text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 |]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO}) | \text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 |_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ).

	$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})   \text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3  ]$		$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})   \text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3  _2]$		$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})   \text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3  _2]$	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
R	4- $\text{CH}_3\text{O}$	1966 mf	1653 mf	1967 h, 1931 f	1654 h, 1629 f	-----
	4- $\text{CH}_3$	1967 mf	1655 mf	1968 h, 1933 f	1655 h, 1628 f	1969 h, 1935 f 1657 h, 1629 f
	4-F	1972 mf	1659 mf	1971 h, 1940 f	1659 h, 1630 f	1970 h, 1940 f 1658 h, 1630 f
	4-Cl	1974 mf	1659 mf	1973 h, 1943 f	1661 h, 1631 f	1972 h, 1942 f 1660 h, 1630 f
	3- $\text{CH}_3$	1967 mf	1657 mf	1966 h, 1936 f	1658 h, 1630 f	1968 h, 1937 f 1658 h, 1630 f

Tabla 9.- Datos de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ -( $^1\text{H}$ ) en disolución reciente de  $\text{CDCl}_3$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia externa) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ).

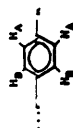
Compuesto	$\delta$ (ppm)
"a"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	32.4 sa*
"a"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	33.5 sa
"a"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	33.7 sa ---> 26.8 sa**
"b"- $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	

\*: sa, singlete ancho.

\*\*: 5 h. en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

Tabla 10.- Datos de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H (δ (ppm), J (Hz)) de los compuestos [Rh(quin)(CO)]<sub>2</sub>[P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>).

Compuesto	Disolución reciente de CDCl <sub>3</sub>						20 h. en disolución de CDCl <sub>3</sub>					
	H <sub>b</sub>		H <sub>a</sub>		-CH <sub>3</sub>		H <sub>b</sub>		H <sub>a</sub>		-CH <sub>3</sub>	
	δ	J (H <sub>b</sub> -H <sub>a</sub> )	δ	J (H <sub>a</sub> -H <sub>b</sub> )	δ		δ		δ		δ	
"a"-[Rh(quin)(CO)] <sub>2</sub> [P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	7.43 d	8.7	6.71 d	8.7	3.77 s		7.45 m		6.72 m		3.84s, 3.81s, 3.77s	
"a"-[Rh(quin)(CO)] <sub>2</sub> [P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	7.40 d 7.9 6.99 d 8.0 2.27 s 7.42 m 7.03 m 2.39s, 2.30s, 2.18s											
"b"-[Rh(quin)(CO)] <sub>2</sub> [P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>												
"a"-[Rh(quin)(CO)] <sub>2</sub> [P(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	δ:	7.5 - 7.0 m				2.21 s						



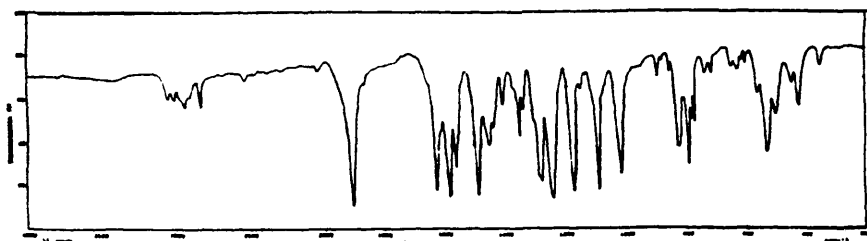


Figura 25.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

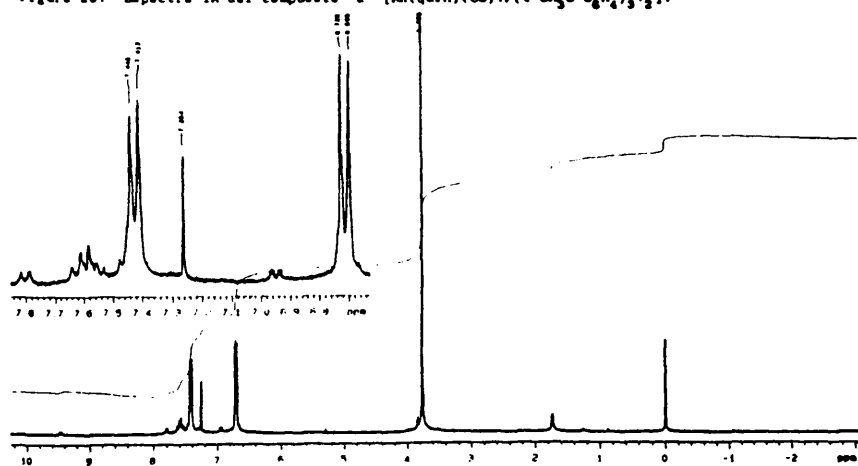


Figura 26.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

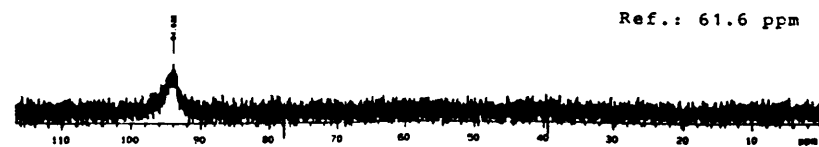


Figura 27.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

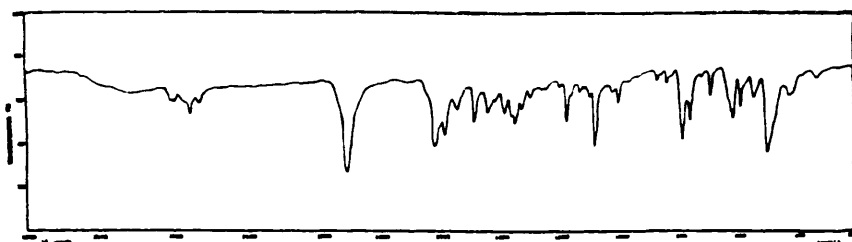


Figura 28.- Espectro IR del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

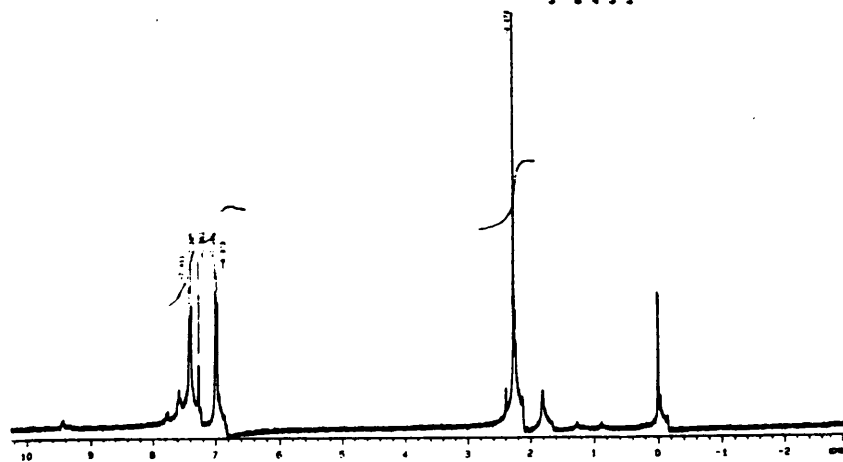


Figura 29.- Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos "a" y "b"-[Rh(quin)(CO)IP(4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.



Ref.: 61.6 ppm

Figura 30.- Espectro de RMN-<sup>31</sup>P del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

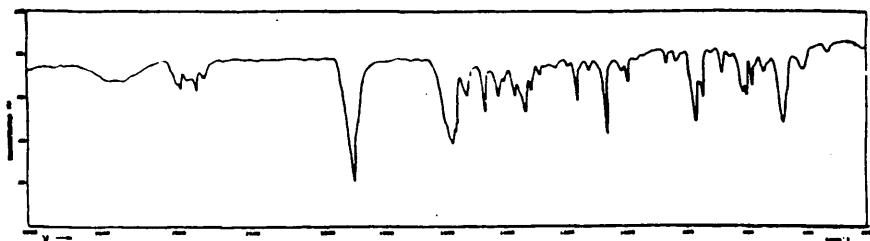


Figura 31.- Espectro IR del compuesto "b"-[Rh(quin)(CO)IP(4-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

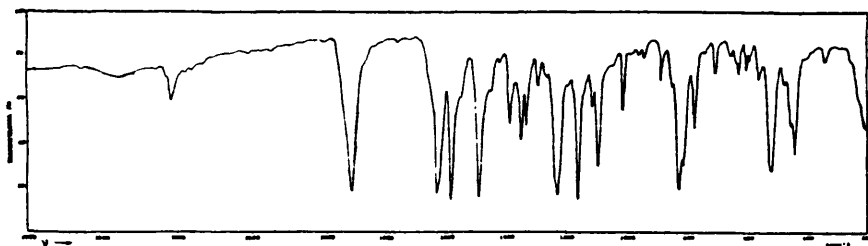


Figura 32.- Espectro IR del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

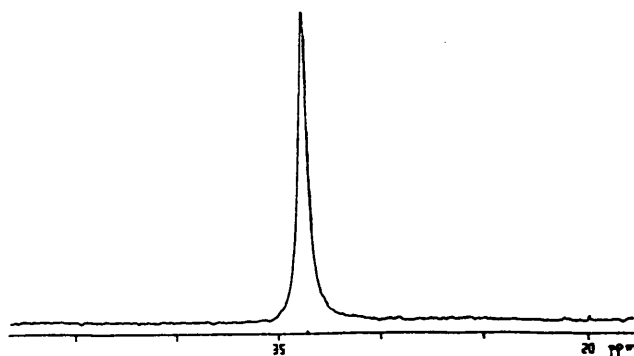


Figura 33.- Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de los compuestos "a" y "b"-[Rh(quin)(CO)IP(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.



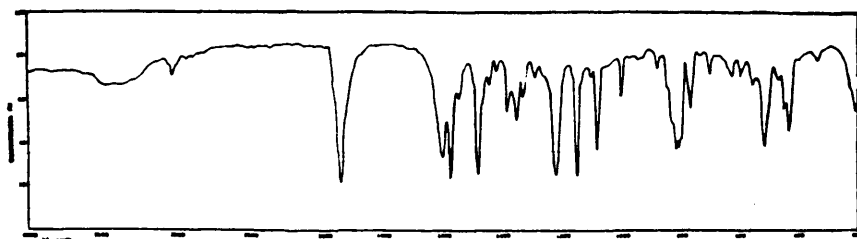


Figura 34.- Espectro IR del compuesto "b"-[Rh(quin)(CO)IP(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

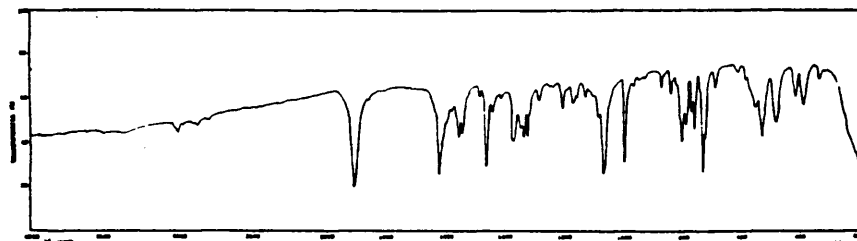


Figura 35.- Espectro IR del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

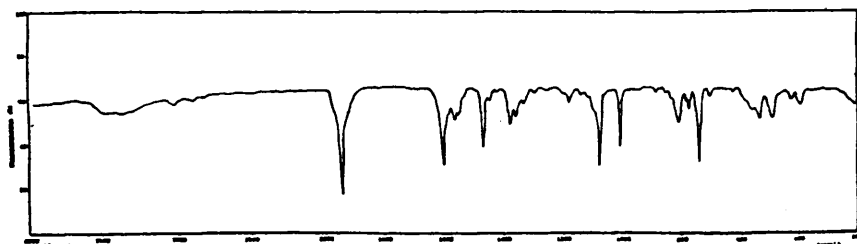


Figura 36.- Espectro IR del compuesto "b"-[Rh(quin)(CO)IP(4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

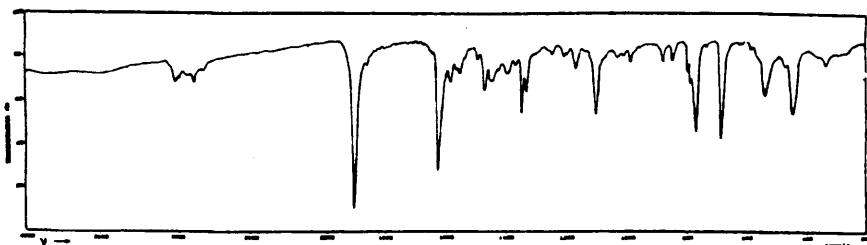


Figura 37.- Espectro IR del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>].

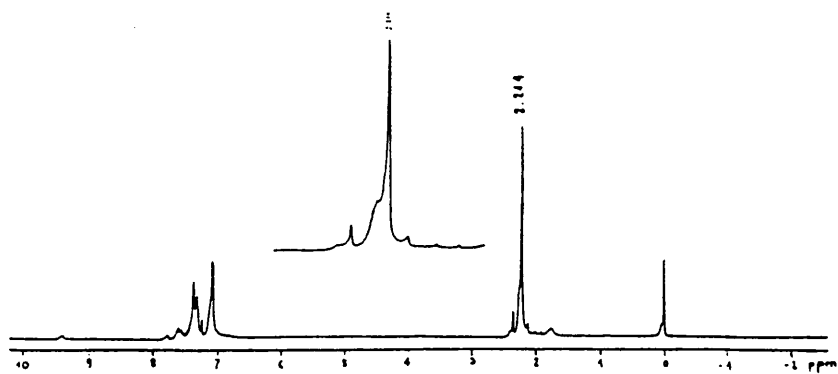


Figura 38.- Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto "a"-[Rh(quin)(CO)IP(3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>].

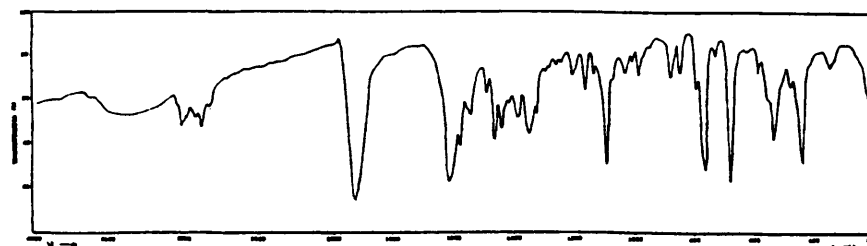


Figura 39.- Espectro IR del compuesto "b"-[Rh(quin)(CO)IP(3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>I<sub>2</sub>].

II. 2. 3. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$

Y  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ).

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, no ha sido posible obtener los derivados exentos de monóxido de carbono,  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , a partir de las especies dicarbonílicas  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

Sin embargo, dichos compuestos han podido ser aislados por reacción del derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con el correspondiente ligando P-dador en relación estequiométrica 1:2.

Este diferente comportamiento está justificado en base a que la especie intermedia pentacoordinada debe estar favorecida por la presencia del ligando NBD. Así, en todos los casos han podido ser aislados y caracterizados los complejos pentacoordinados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  como precursores de los mencionados compuestos planocuartados  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ .

Parece entonces razonable asumir que para obtener estos compuestos es necesaria la presencia, en el sustrato inicial, de un ligando lo suficientemente  $\pi$ -aceptor como para estabilizar el intermedio pentacoordinado, y lo suficientemente lábil como para poder ser desplazado por un segundo ligando fosfina (111). En este sentido, el ligando norbornadieno, presente en la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , parece más adecuado que los dos grupos CO en el dicarbonilocomplejo.

La reacción en  $\text{CHCl}_3$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con

trialkilfosfinas sustituidas  $P(R-C_6H_4)_3$ , ( $R = 4-CH_3O, 4-CH_3, 4-F, 4-Cl$ ), en proporción molar 1:1, conduce, con buen rendimiento y en tiempos cortos de reacción, a la formación de nuevos compuestos que pueden ser aislados como sólidos de color amarillo, solubles en  $CH_2Cl_2$  y  $CHCl_3$ , parcialmente solubles en acetona y  $Et_2O$ , y estables al aire en estado sólido. Dicha estabilidad disminuye en disolución, especialmente para los derivados de las fosfinas menos básicas  $P(4-F-C_6H_4)_3$  y  $P(4-Cl-C_6H_4)_3$ .

Los nuevos complejos aislados pueden formularse como especies pentacoordinadas del tipo  $[Rh(quin)(NED)[P(R-C_6H_4)_3]_2]$  en base a sus datos analíticos y espectroscópicos.

Por otra parte, dichas especies también pueden ser utilizadas como un buen material de partida, por reacción con monóxido de carbono en  $CH_2Cl_2$ , para la obtención de los derivados monocarbonílicos  $[Rh(quin)(CO)[P(R-C_6H_4)_3]_2]$ , ya estudiados en el apartado II.2.1.

Cuando la reacción del derivado diolefínico  $[Rh(quin)(NED)]$  con los ligandos triarilfosfina antes mencionados se lleva a cabo en relación molar 1:2, la reacción transcurre lentamente, con desplazamiento del ligando NED. En todos los casos pueden aislarse del medio de reacción sólidos amarillos estables al aire, solubles en los disolventes orgánicos habituales, y no electrolitos en disolución de acetona  $10^{-4}M$ , que pueden formularse como compuestos tetracoordinados del tipo  $[Rh(quin)[P(R-C_6H_4)_3]_2]$  ( $R = 4-CH_3O, 4-CH_3, 4-F, 4-Cl$ ) en base a sus datos analíticos y espectroscópicos.

Los mismos resultados se obtienen por tratamiento de las especies pentacoordinadas  $[Rh(quin)(NED)[P(R-C_6H_4)_3]_2]$  con las correspondientes

trialkilfosfinas en proporción molar 1:1.

Los tiempos de reacción, rendimientos y datos analíticos de los nuevos compuestos penta y tetracoordinados están recogidos en la tabla 11.

Todos los complejos aislados han sido caracterizados por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, y espectroscopías IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

#### Estudio por espectroscopia IR

Los espectros IR en pastilla de KBr ( $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se recogen en las figuras 40, 43, 46 y 49; y los espectros IR, registrados en las mismas condiciones, de los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  se muestran en las figuras 52, 55, 58 y 60 ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ). La tabla 12 recoge los valores de las frecuencias de las absorciones más características de estos espectros, así como su asignación.

La región  $1656 - 1620 \text{ cm}^{-1}$  muestra en todos los casos una única banda muy intensa asignada a la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del ligando quinaldinato, mientras que la banda asignada a la vibración de tensión  $\nu_{\text{is}}(\text{OCO})$  de dicho ligando aparece en el intervalo  $1358 - 1332 \text{ cm}^{-1}$ . Ambas absorciones se encuentran en general poco modificadas con respecto a las del producto de partida (Tabla 1), de modo que del valor de su frecuencia y de la separación entre ambas ( $\Delta\nu = 320 - 262$ ) se puede deducir el mantenimiento de la coordinación monodentada del grupo carboxilato del ligando

2-quinaldinato. Por ello, aunque no es posible la asignación de la vibración correspondiente a la  $\nu(\text{C=N})$  del anillo heterocíclico del 2-quinaldinato (debido a la complejidad del espectro en su zona característica) se sugiere para dicho ligando una coordinación (N-O)bidentada al átomo de rodio.

Por otra parte, la presencia de los ligandos triarilfosfina coordinados al átomo metálico se puede deducir en base a las modificaciones que muestran sus bandas más características con respecto a los ligandos libres (112).

Por otra parte, dos absorciones únicas bien definidas, a  $\sim 1307$  y  $\sim 748 \text{ cm}^{-1}$ , se han asignado a las vibraciones  $\beta(\text{C-H})$  y  $\rho(\text{C-H})$  respectivamente del ligando norbornadieno. Dichas absorciones no fueron observadas para los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ , lo cual es consistente con la sustitución del ligando NBD por los ligandos triarilfosfina correspondientes para dar lugar a los compuestos tetracoordinados.

#### Estudio por espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )

Se han registrado los espectros de RMN- $^1\text{H}$ , en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , de los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $4\text{-CH}_3$ ,  $4\text{-F}$ ,  $4\text{-Cl}$ ; Figs. 41, 44, 47 y 50) y  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ ,  $4\text{-CH}_3$ ; Figs. 53 y 56). Los valores de los desplazamientos químicos de las señales más características de los espectros y sus asignaciones, se recogen en la tabla 13.

En los espectros de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>) aparece en la zona característica de la resonancia de los protones de los grupos metoxi o metil un único singlete, lo que parece indicar la equivalencia de los tres anillos aromáticos del ligando fosfina y la ausencia de mezclas de isómeros.

Adicionalmente, en los espectros de todos los derivados pentacoordinados se aprecian tres multipletes, en los intervalos de  $\delta$  1.27-1.24, 3.81-3.30 y 3.84-3.68 ppm, asignados respectivamente a la resonancia de los hidrógenos >CH<sub>2</sub>, >CH y >CH del ligando NED, lo cual confirma la presencia de dicho ligando en estos compuestos.

En el caso de los complejos [Rh(quin)]P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>) se observan dos singletes a  $\delta$  3.73 y 2.40 ppm respectivamente, asignados a los protones de los correspondientes grupos CH<sub>3</sub>O y CH<sub>3</sub>. Sin embargo, dada la diferente disposición de los dos ligandos P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, situados en posición trans a los átomos de nitrógeno y oxígeno del ligando 2-quinaldinato, serían de esperar dos señales para cada uno de los complejos. La aparición de una única señal en cada caso se puede explicar si se asume que tiene lugar un rápido proceso de intercambio entre los dos ligandos fosfina coordinados al átomo de rodio.

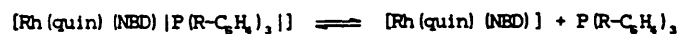
La ausencia de señales atribuibles al ligando NED está de acuerdo con la total sustitución del mismo en los nuevos complejos.

En la zona correspondiente a la resonancia de los protones aromáticos, los espectros presentan en ambas series de compuestos gran complejidad, por lo que resulta difícil una asignación certera de dichas señales.

Los espectros de  $\text{RMN-}^{31}\text{P-}\{^1\text{H}\}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de los derivados pentacoordinados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ ) se muestran en las figuras 42, 45, 48 y 51 respectivamente. Las figuras 54, 57, 59 y 61 corresponden a los espectros de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$  respectivamente). En la tabla 14 se recogen los valores de  $\delta$  de las señales observadas.

Los espectros de las nuevas especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  presentan un distinto comportamiento, dependiendo de la naturaleza del ligando P-dador presente en cada complejo. Así, se observa una señal, en forma de doblete por acoplamiento con el átomo de rodio(III), para los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Sin embargo, los compuestos que contienen ligandos fosfina halogenados,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , presentan una única señal ancha, sin acoplamiento con el átomo metálico.

Este comportamiento parece indicar que las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3$ ) mantienen su naturaleza pentacoordinada en disolución, mientras que para los compuestos que contienen los ligandos P-dadores de carácter menos electrodonante, se postula un rápido proceso de intercambio entre las especies que implican fosfina coordinada y libre, según la siguiente ecuación:



( $\text{R} = 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ )

Los espectros correspondientes a los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ ) presentan una única señal, no



observándose acoplamiento con el átomo de rodio. Ello parece indicar que las nuevas especies aisladas, experimentan en disolución rápidos procesos de intercambio entre los dos ligandos fosfina coordinados. Dicho comportamiento está de acuerdo con el estudio realizado por RMN- $^1\text{H}$  para estas especies.

Del estudio realizado sobre la reactividad de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  frente a ligandos triarilfosfina sustituidos, se puede concluir:

- Las reacciones llevadas a cabo han dado lugar a los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})|\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3|_2]$ , no accesibles por reacción del derivado dicarbonílico  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con el correspondiente ligando P-dador.
- La formación de los bisfosfina derivados mencionados transcurre a través de un intermedio pentacoordinado para el caso de las fosfinas  $\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , por lo que puede postularse un proceso asociativo para la formación de dichas especies; mientras que para la formación de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})|\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3|_2]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})|\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3|_2]$ , se postula que un proceso de intercambio explicaría más convenientemente el comportamiento encontrado.

Tabla 11.- Tiempo de reacción, rendimiento y datos analíticos de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ).

Compuesto	tiempo	Rte	Análisis (enc.(calc.))		
	de reac.	(%)	% C	% H	% N
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	75 m	95	62.59 (63.47)	5.22 (4.86)	1.80 (1.94)
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	75 m	80	67.52 (68.01)	5.45 (5.22)	1.99 (2.08)
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	60 m	69	60.61 (61.52)	3.69 (3.80)	2.01 (2.05)
$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	1 m	72	56.22 (57.37)	3.60 (3.55)	1.82 (1.91)
$[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	120 h	60	62.90 (63.79)	5.05 (4.90)	1.32 (1.43)
$[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	120 h	45	69.54 (70.73)	5.50 (5.43)	1.52 (1.58)
$[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	90 h	58	59.97 (60.89)	3.22 (3.08)	1.66 (1.54)
$[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$	18 h	60	54.15 (54.90)	3.12 (2.98)	1.45 (1.39)

Tabla 12.- Absorciones IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) más características de los compuestos

[Rh(quin) (NBD) | P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> |] y [Rh(quin) | P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> |<sub>2</sub>] [R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl].

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu(\text{OCO})$	$\nu(\text{C-H})$	$\rho(\text{C-H})$
[Rh(quin) (NBD)   P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	1631 mf	1355 mf, 1335 f	276-296	1307 f	752 m
[Rh(quin) (NBD)   P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	1630 mf	1370 h, 1350 mf, 1334 f	280-296	1307 f	753 f
[Rh(quin) (NBD)   P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	1620 mf	1358 mf, 1337 f	262-283	1307 m	745 f
[Rh(quin) (NBD)   P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	1634 mf	1378 f, 1352 mf, 1333 f	282-301	1308 m	740 h
[Rh(quin)   P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	1650 mf	1352 h, 1335 f	298-315	---	---
[Rh(quin)   P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	1655 mf	1358 m, 1335 f	297-320	---	---
[Rh(quin)   P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	1656 mf	1357 m, 1335 f	299-321	---	---
[Rh(quin)   P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	1650 mf	1383 h, 1355 f, 1335 f	295-315	---	---

Tabla 13.- Datos de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H (δ, ppm) de los compuestos [Rh(quin)(NBD)P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] y [Rh(quin)P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

Compuesto*	NBD			-CH <sub>3</sub>
	>CH <sub>2</sub>	>CH	≥CH	
[Rh(quin)(NBD)P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.27-1.23m	3.81m	3.84m	3.75s
[Rh(quin)(NBD)P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.24m	3.34m	3.68m	2.26s
[Rh(quin)(NBD)P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.25t	3.30m	3.71m	---
[Rh(quin)(NBD)P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	1.26m	3.33m	3.70m	---
[Rh(quin)P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-----			3.73s
[Rh(quin)P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-----			2.40s
[Rh(quin)P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-----			---
[Rh(quin)P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	-----			---

\*: Disolución de CDCl<sub>3</sub>, TMS como referencia interna.

Tabla 14.- Datos de los espectros de RMN-<sup>31</sup>P- (<sup>1</sup>H) de los compuestos[Rh(quin) (NBD) | P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> |] y [Rh(quin) | P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> |](R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

Compuesto*	δ (ppm)	<sup>1</sup> J (Rh-P) (Hz)
[Rh(quin) (NBD)   P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	34.6 d	162.9
[Rh(quin) (NBD)   P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	35.4 d	160.6
[Rh(quin) (NBD)   P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	35.4 sa*	---
[Rh(quin) (NBD)   P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  ]	35.9 sa	---
[Rh(quin)   P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	29.1 s	
[Rh(quin)   P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	29.7 s	
[Rh(quin)   P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	26.5 s	
[Rh(quin)   P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   <sub>2</sub> ]	27.8 s	

\*: Disolución de CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) como referencia externa.

a: sa, singlete ancho.

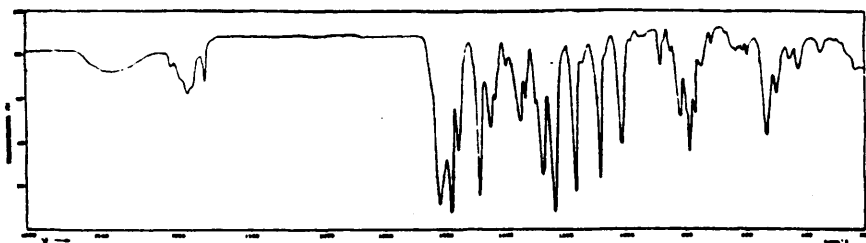


Figura 40.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

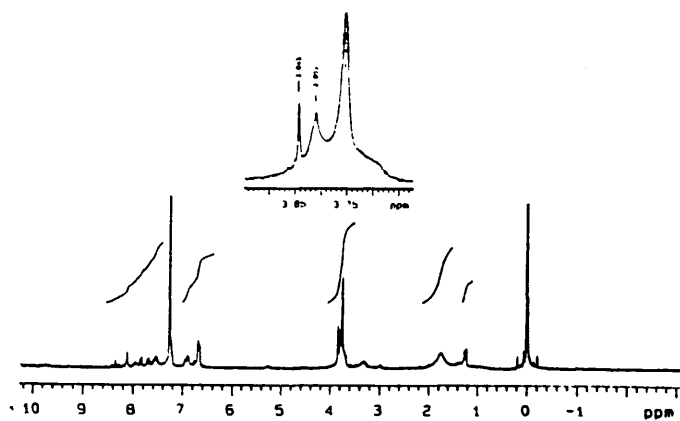


Figura 41.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

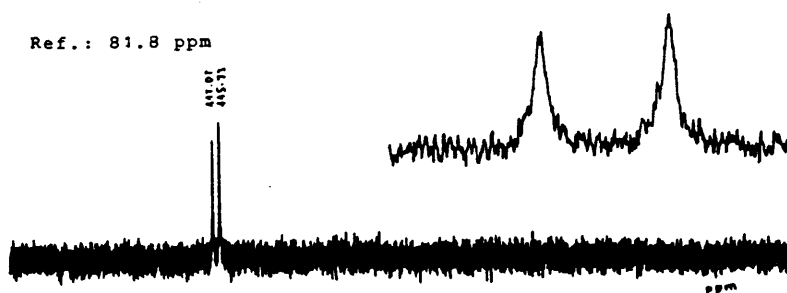


Figura 42.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

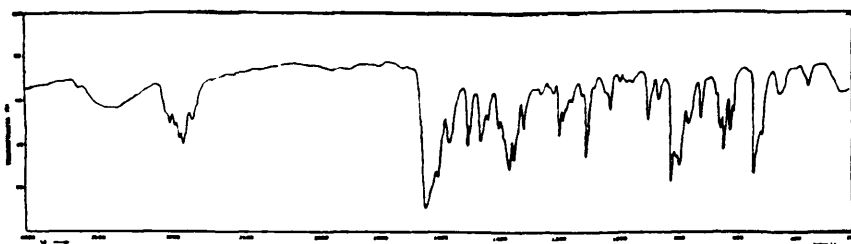


Figura 43.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

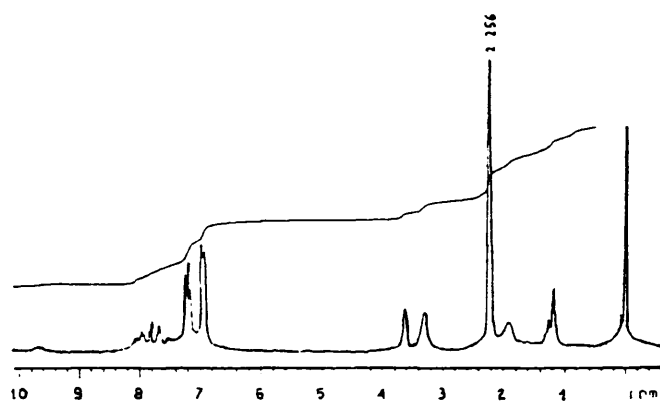


Figura 44.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .



Figura 45.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

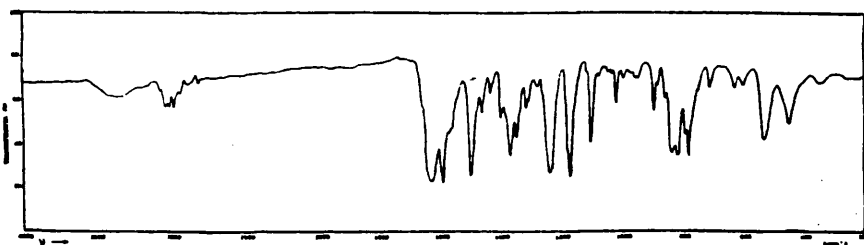


Figura 46.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

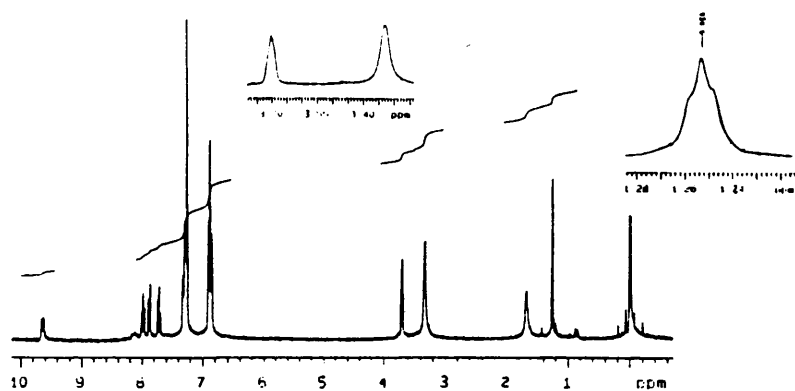


Figura 47.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

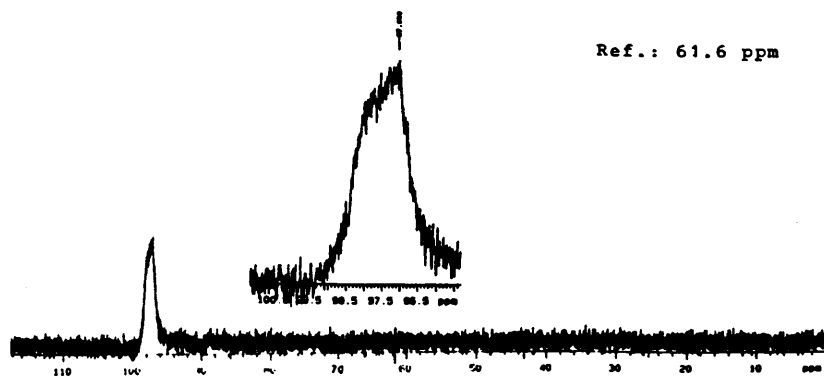


Figura 48.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .



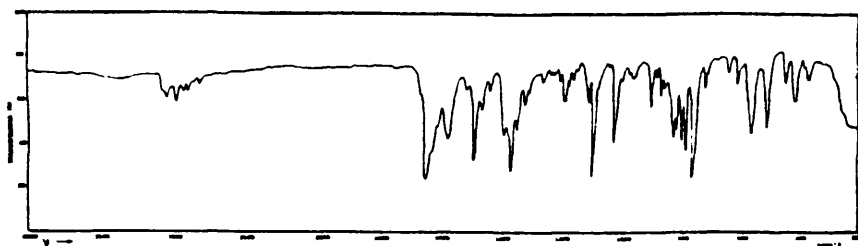


Figura 49.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\text{IP}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

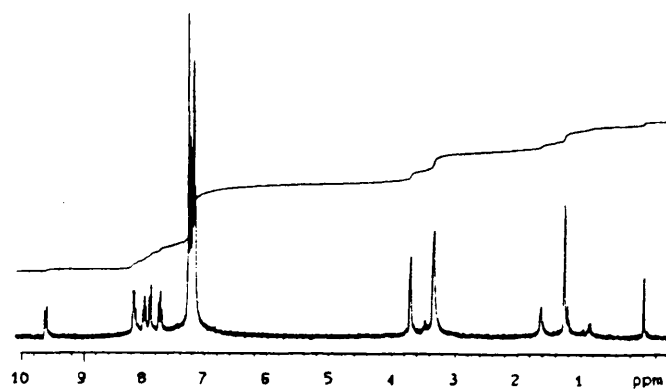


Figura 50.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\text{IP}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

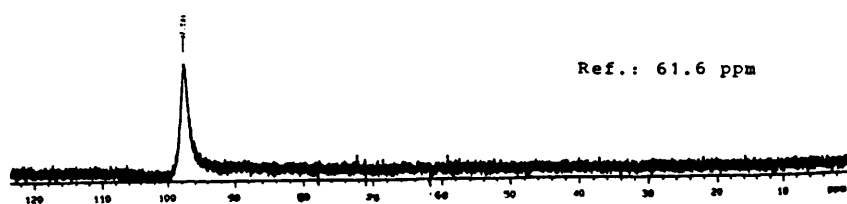


Figura 51.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\text{IP}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

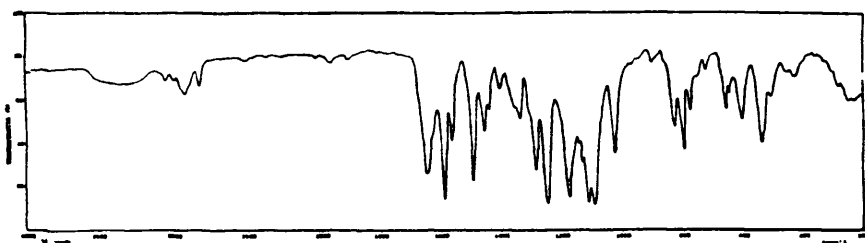


Figura 52.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

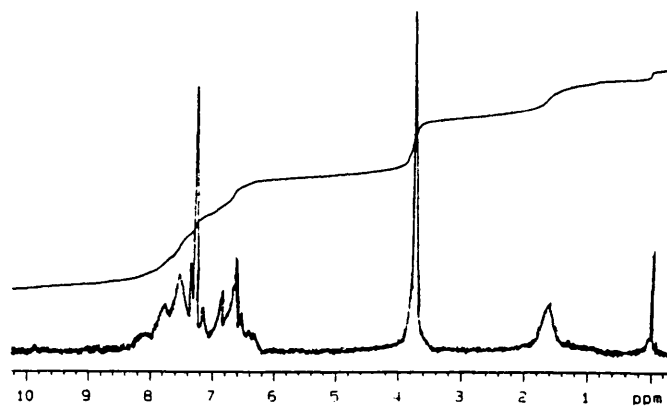


Figura 53.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

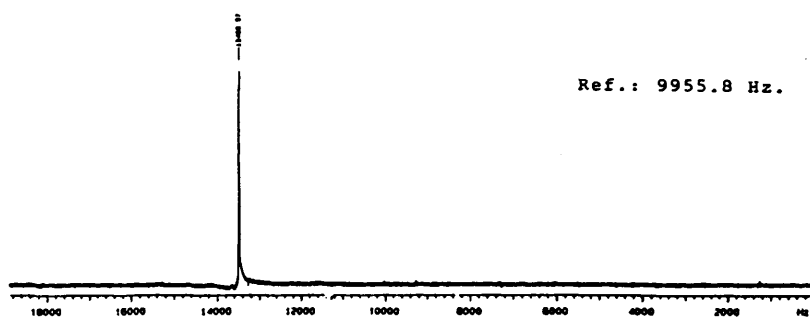


Figura 54.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

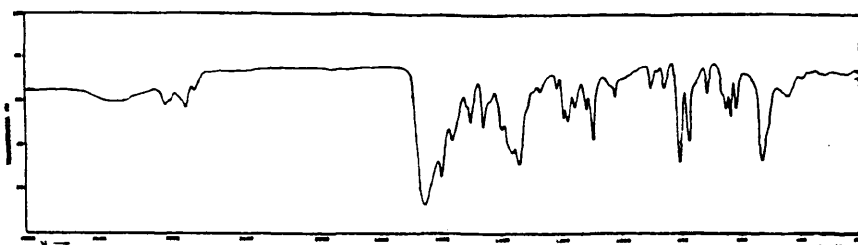


Figura 55.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

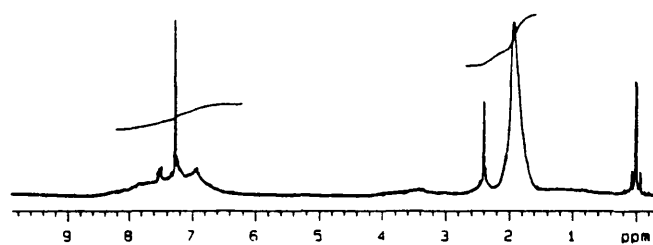


Figura 56.- Espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .



Figura 57.- Espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

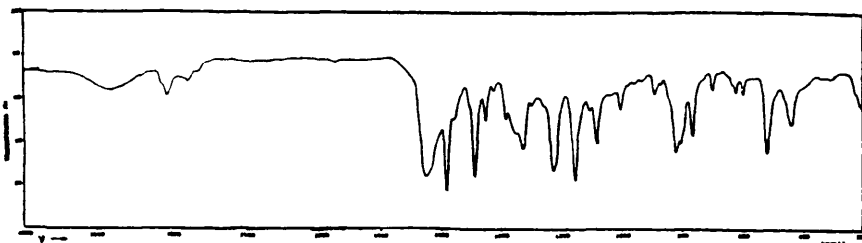


Figura 58.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{I}_2]$ .

Ref.: 82.0 ppm



Figura 59.- Espectro de RMN-<sup>31</sup>P del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\text{I}_2]$ .

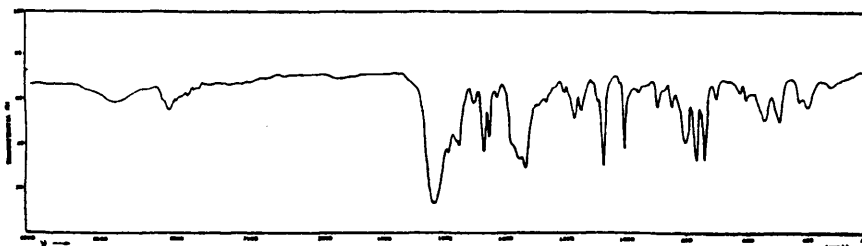


Figura 60.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{I}_2]$ .

Ref.: 9955.8 Hz

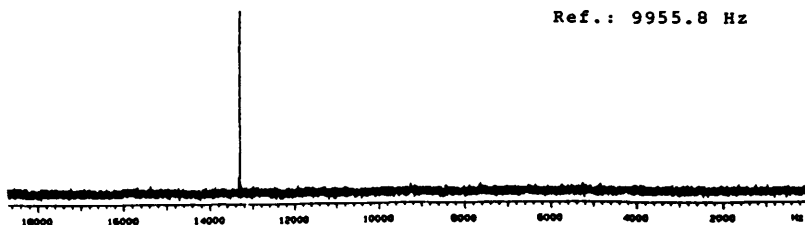


Figura 61.- Espectro de RMN-<sup>31</sup>P del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\text{I}_2]$ .

II.3. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$   
y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  FRENTE A LIGANDOS DIFOSFINA (dppe y  
dppm).

Los ligandos difosfina del tipo  $\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PPh}_2$  pueden actuar como ligandos monodentados, bidentados o puente. Este diferente comportamiento depende en gran parte de la longitud de la cadena alquílica entre los dos átomos de fósforo.

Es bien conocida la tendencia del ligando 1,2-bis(difenil)fosfinoetano ( $n=2$ , dppe) a comportarse como ligando bidentado, ya que forma, al coordinarse al átomo central, un anillo estable de cinco miembros (129 - 134).

Sin embargo, la tendencia a la quelación del ligando bis(difenil)fosfinometano ( $n=1$ , dppm) es menor, debido a que la formación de un anillo forzado de cuatro miembros está mucho menos favorecida. Por ello, este ligando tiende a coordinarse al centro metálico de forma monodentada (135 - 147), o a actuar como puente entre dos metales (130, 131, 148 - 157), constituyendo este último caso una de las estrategias de síntesis de compuestos con enlace metal-metal homo o heteronuclear (156 - 158).

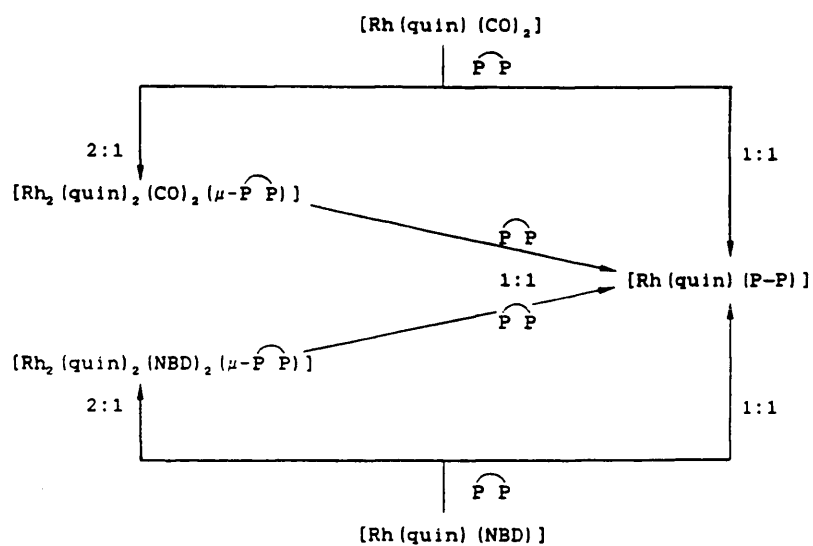
Como ya se ha comentado en el capítulo anterior, la formación de especies exentas de monóxido de carbono a partir de la reacción del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con ligandos P-dadores monodentados, no tiene lugar en ninguno de los casos ensayados.

En este capítulo se estudia la reactividad de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  frente a dppe, con objeto de comprobar si la tendencia a la quelación de dicho ligando permite la sustitución de ambos grupos monóxido de carbono en la especie dicarbonílica antes mencionada.

Por otra parte, y dadas las características del ligando dppm, se investigarán también sus reacciones con el compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , con la perspectiva de la obtención de nuevas especies con enlace Rh-Rh.

Se extenderá este estudio a las reacciones de ambos ligandos, dppe y dppm, con el complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ , ya que existen pocos datos en la bibliografía acerca del comportamiento de ligandos (P-P)adores frente a compuestos de Rh(I) que contengan ligandos aniónicos (N-O)adores (15, 22) y ligandos diolefina (159 - 163).

Las reacciones llevadas a cabo se recogen en el esquema IV:



(P-P = dppe, dppm).

#### ESQUEMA IV

II. 3. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P-P})]$

( $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppm}$ ).

La reacción del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con dppm utilizando acetona como disolvente, y con dppe en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en proporción molar  $\text{Rh:P-P}$  2:1, conduce en ambos casos a la formación de compuestos que pueden aislarse en estado sólido del medio de reacción con buen rendimiento.

Los datos analíticos (Tabla 15) indican una relación  $\text{Rh:ligando (P-P)dador}$  2:1 para ambos derivados. Las nuevas especies han sido caracterizadas por espectroscopias IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . En base a los datos obtenidos, los compuestos pueden formularse como  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P-P})]$  ( $\text{P-P} = \text{dppe}, \text{dppm}$ ).

El derivado  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$  es un sólido amarillo, estable al aire y prácticamente insoluble en los disolventes orgánicos habituales. El sólido aislado en la reacción con dppm,  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$ , presenta color verde-negro brillante, es relativamente soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , e insoluble en acetona y etanol. Presenta carácter neutro en disolución de  $\text{CHCl}_3$  y es relativamente estable, ya que en periodos de tiempo relativamente cortos sufre procesos de decarbonilación y oxidación incluso bajo atmósfera de nitrógeno y ausencia de luz, dando lugar a la formación de un sólido amarillo que contiene gran cantidad de óxido de difosfina. Esta inestabilidad se acentúa aún más en disolución.



### Estudio por espectroscopía IR

Los espectros IR de los compuestos  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$  y  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$  han sido tomados en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  (Figs. 62 y 65 respectivamente). En la tabla 15 se recogen los valores de las absorciones más características de éstos, así como su asignación.

En la región de vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del ligando 2-quinaldinato, aparece una banda a 1660  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del derivado de dppe, y a 1650  $\text{cm}^{-1}$  para el de dppm. La posición de estas bandas, junto con el valor de  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{OCO}) \approx 330 \text{ cm}^{-1}$ , parece indicar que el ligando quinaldinato mantiene la coordinación (N-O)bidentada al átomo de rodio en los nuevos compuestos aislados.

En la zona característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{C=O})$  aparece en ambos casos una única banda muy intensa a 1952 y 1962  $\text{cm}^{-1}$  para los derivados de dppe y dppm respectivamente. La posición de dichas bandas es consistente con la presencia de grupos carbonilo terminales en ambos derivados. Adicionalmente, se observan en cada espectro las bandas características de los ligandos difosfina modificadas por coordinación a los átomos metálicos (159).

Estudio por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ -( $^1\text{H}$ )

Se ha registrado el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de la especie  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$  (Fig. 63, Tabla 15).

La señal a  $\delta$  4.19 ppm se ha asignado a la resonancia de los protones del grupo metileno situado entre los dos fósforos. El valor de  $\delta$  indica, como era de esperar, que los protones metilénicos están más desapantallados que en la dppm libre ( $\delta$  2.85 ppm) (132), debido a la formación de dos enlaces Rh-P. Esta señal aparece como triplete con un acoplamiento de 12.7 Hz, lo que parece indicar la equivalencia de los dos átomos de fósforo presentes en el complejo.

Las señales asignadas a la resonancia de los protones del ligando 2-quinadinato se muestran análogas a las del producto de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ . La resonancia de los protones aromáticos del ligando dppm aparece en el espectro como dos grupos de señales de intensidad relativa 2:3. En base a los datos bibliográficos (132) se ha asignado el multiplete centrado a  $\delta$  7.83 ppm a la resonancia de los H orto a los átomos de fósforo, mientras que el multiplete centrado a  $\delta$  7.28 ppm parece corresponder a la resonancia de los H meta y para. Es de destacar el desapantallamiento anisotrópico que experimentan los protones orto en el complejo con respecto a los meta y para, cuyas señales no sufren modificaciones apreciables en su desplazamiento químico, comparadas con las del ligando dppm libre ( $\delta$  7.3 ppm).

No ha sido posible registrar el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del derivado  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$  debido, como ya se ha comentado, a su escasa solubilidad.

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  de los compuestos  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-}\widehat{\text{P}}\text{P})]$  ( $\widehat{\text{P}}\text{P}$  = dppm, dppe) se han registrado en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (Figs. 64 y 66 respectivamente, Tabla 15).

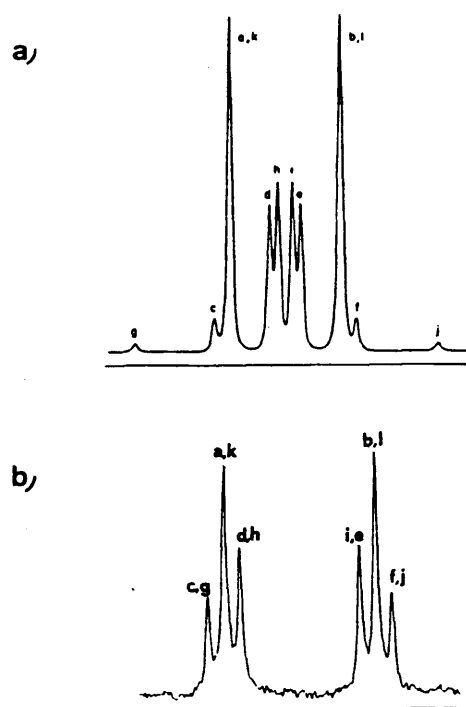


Figura V.- a) Representación general de un sistema de espines  $\text{AA}'\text{XX}'$ .

b) Representación de un sistema de espines  $\text{AA}'\text{XX}'$  para  $J_{\text{AA}'} (= J_{\text{XX}'}) = 0 \text{ Hz}$ .

Ambos espectros presentan un sistema de spines AA'XX' característico de un acoplamiento  $J_{XX'} = 0$  Hz (120). Debido a ello, ocho de las diez líneas características de cada semiespectro, son degeneradas dos a dos, dando lugar a una señal simétrica desdoblada en seis componentes (Fig. V).

La resolución del sistema de spines conduce a los siguientes valores de los desplazamientos químicos y de las constantes de acoplamiento:

a)  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$

<u>línea</u>	<u>Hz</u>	
c, g	1351.7	$N = a-b = k-l = 171.2$
a, k	1332.9	$M = c-d = e-f = 36.5$
d, h	1315.2	$K = g-h = i-j = 36.5$
i, e	1179.4	$L = \sqrt{(h-i)(g-j)} = \sqrt{(c-f)(d-e)} =$
b, l	1161.7	$= 168.4$
f, j	1142.9	

$$J_{AX} = (1/2)(N+L) = 169.8 \text{ Hz} = {}^1J(\text{P-Rh})$$

$$J_{XX'} = (1/2)(K-M) = 0.0 \text{ Hz} = J(\text{Rh-Rh})$$

$$J_{AA'} = (1/2)(K+M) = 36.5 \text{ Hz} = {}^2J(\text{P}_A-\text{P}_{A'})$$

$$J_{AX'} = (1/2)(N-L) = 1.4 \text{ Hz} = {}^3J(\text{P-Rh})$$

$$\nu_A = (1/2)(a+b) = (1/2)(k+l) = 1247.3 \text{ Hz}$$

$$\delta_A = 1247.3 / 32.204 = 38.7 \text{ ppm}$$

b)  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$

En este caso hay que hacer notar que debido a la escasa

solubilidad del complejo fueron necesarias 30000 acumulaciones (13.3 h de adquisición) para registrar un buen espectro. Debido a ello, la resolución no es tan buena como en el caso anterior, observándose además la aparición de un singlete a  $\delta$  32.7 ppm tentativamente asignado a la presencia de óxido de dppe, debido probablemente a la parcial descomposición del producto utilizado.

<u>línea</u>	<u>Hz</u>	
c, g	5349.7	N = 167.3
a, k	5322.8	M = 46.8
d, h	5302.9	K = 46.8
i, e	5275.2	L = 168.1
b, l	5155.5	
f, j	5128.3	

$$J_{AX} = 167.7 \text{ Hz} = {}^1J(P-Rh)$$

$$J_{XX} = 0.0 \text{ Hz} = J(Rh-Rh)$$

$$J_{AA} = 46.8 \text{ Hz} = {}^3J(P_A-P_A)$$

$$J_{AX} = -0.4 \text{ Hz} = {}^4J(P-Rh)$$

$$\nu_A = 5239.1 \text{ Hz}$$

$$\delta = 5239.1 / 121.421 = 43.1 \text{ ppm}$$

Los espectros de RMN- $^{31}P$  indican por tanto que los dos átomos de fósforo presentes en cada complejo son químicamente equivalentes.

Los valores del acoplamiento  ${}^1J(P-Rh)$  de ~169 Hz son

concordantes con un estado de oxidación formal +1 y un entorno plano-cuadrado para los átomos de rodio (22).

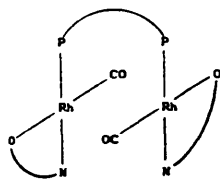
La constante de acoplamiento Rh-Rh presenta un valor nulo, consistente con la ausencia de enlace metal-metal en estos compuestos. Este comportamiento era de esperar en el derivado de dppe, debido a la dificultad que constituye la longitud de la cadena carbonada de dicho ligando para la aproximación de los dos centros metálicos.

Por otra parte, hay que señalar que la mayor parte de los complejos con ligandos difosfina puente que presentan interacciones o enlace metal-metal, son asistidos por la presencia de ligandos puente y/o monodentados de pequeño tamaño, como CO, Cl o  $N\equiv C-R$  (156 - 158). En el caso de los complejos objeto de nuestro estudio esto no sucede; por el contrario, las características estéricas del voluminoso ligando 2-quinaldinato, junto con su naturaleza bidentada, deben suponer una dificultad adicional en la aproximación de los dos núcleos de rodio.

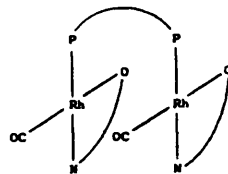
Sin embargo, el color oscuro y brillo metálico de la especie  $[Rh_2(quin)_2(CO)_2(\mu-dppm)]$  permite sugerir la presencia de débiles interacciones metal-metal, sin que ello implique un enlace formal rodio-rodio. Una situación análoga ha sido observada en el complejo  $[Rh_2(Cl)_2(CO)_2(\mu-Ph_2As-CH_2-AsPh_2)_2]$ , para el que la resolución de la estructura cristalina ha puesto de manifiesto la presencia de interacciones intermoleculares metal-metal (164).

Del estudio espectroscópico realizado se puede considerar que estos compuestos diméricos deben presentar entornos planocuatridos distorsionados sobre los átomos de rodio,  $Rh(N-O)(CO)(P)$ , de forma que las dos unidades  $Rh(quin)(CO)$  deben estar enlazadas entre sí únicamente a través de un ligando (P-P) dador. Por otra parte, teniendo en cuenta el mayor efecto trans del átomo de nitrógeno con respecto al de oxígeno del ligando 2-quinaldinato, ya comentado en esta memoria, se puede asumir que los dos átomos de fósforo del ligando difosfina se encuentren en las respectivas posiciones trans a los átomos de nitrógeno de los ligandos (N-O) dadores de las dos unidades mencionadas.

Sobre estas bases, serían posibles dos estructuras, (I) y (II), para los compuestos estudiados (Fig. VI).



(I)



(II)

Figura VI.- Posibles estructuras de los compuestos  $[Rh_2(quin)_2(CO)_2(\mu-P-P)]$  ( $P-P = dppe, dppm$ ).

Una estructura del tipo (II) parece ser menos probable, según se deduce de la observación de una única banda en la región

carbonílica de los espectros IR de los nuevos derivados, por lo que la estructura (I) se considera más apropiada para describir a los mismos (159).

No obstante, solo a partir de la resolución de las correspondientes estructuras cristalinas de ambos derivados podríamos confirmar la propuesta sugerida. Desafortunadamente no ha sido posible la obtención de cristales adecuados de los compuestos, debido a la naturaleza insoluble e inestable de los derivados con dppe y dppm respectivamente.



Tabla 15.- Datos analíticos, de espectroscopia IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  (ppm), J (Hz), disolvente ( $\text{CDCl}_3$ )) de los compuestos  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P})]$  ( $\text{P}^{\text{P}} = \text{dppm, dppel}$ ).

Compuesto:		$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$			$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppel})]$		
Análisis (enc. (calc.))		$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{N}}$	$\delta_{\text{C}}$	$\delta_{\text{H}}$	$\delta_{\text{N}}$
IR	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1962 mf			1952 mf		
	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1650 mf			1660 mf		
	$\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$	1360 h, 1345 h, 1333 mf			1325 mf		
	$\Delta\nu(\text{OCO})$	317			335		
	$\text{P}^{\text{P}}$	1483 d, 1434 f, 1100 f, 695 f			1480 d, 1430 f, 1099 f, 692 f		
RMN- $^1\text{H}$	$\text{H}_1$	$\delta$ 8.10 d, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 8.6					
	$\text{H}_2$	$\delta$ 7.71 d, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 8.6					
	$\text{H}_3$	$\delta$ 7.72 d, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 7.8					
	$\text{H}_4-\text{H}_5$	$\delta$ 7.45 m, 7.34 m					
	$\text{H}_6$	$\delta$ 7.95 d, $^3\text{J}(\text{H}-\text{H})$ 8.2					
RMN- $^{31}\text{P}$	$\text{H}_c$	$\delta$ 7.83 m					
	$\text{H}_c-\text{H}_b$	$\delta$ 7.28 m					
	$-\text{CH}_3-$	$\delta$ 4.19 t, $^3\text{J}(\text{H}-\text{P})$ 12.7					
		$\delta$ 38.7 m			$\delta$ 43.1 m		
		$^1\text{J}(\text{P}-\text{Rh})$ 169.8, $\text{J}(\text{Rh}-\text{Rh})$ 0.0			$^1\text{J}(\text{P}-\text{Rh})$ 167.7, $\text{J}(\text{Rh}-\text{Rh})$ 0.0		
		$^2\text{J}(\text{P}-\text{P})$ 36.5, $^3\text{J}(\text{P}-\text{Rh})$ 1.4			$^2\text{J}(\text{P}-\text{P})$ 46.8, $^4\text{J}(\text{P}-\text{Rh})$ -0.4		

II. 3. 2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-}\widehat{\text{P}}\text{P})]$   
 $(\widehat{\text{P}}\text{P} = \text{dppe}, \text{dppm})$ .

Las reacciones de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con dppe o dppm, en relación molar  $\text{Rh}:\widehat{\text{P}}\text{P}$  2:1, utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o acetona como disolvente respectivamente, conducen a la formación de nuevos compuestos cuyos datos analíticos (Tabla 16) indican, como en el caso anteriormente comentado, una relación  $\text{Rh}:\text{ligando}$   $(\text{P-P})$  dador 2:1. Dichos datos, junto con los obtenidos del estudio realizado por técnicas espectroscópicas, permiten formular las nuevas especies obtenidas como como  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$  y  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$ .

Ambos complejos son sólidos de color naranja, no electrolitos en disolución de  $\text{CHCl}_3$ , solubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y parcialmente solubles en acetona y etanol, y manifiestan una relativa estabilidad al aire. En disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CHCl}_3$ , descomponen gradualmente, dando lugar a la formación del óxido de la difosfina correspondiente.

Los nuevos derivados se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 16), espectroscopia IR (Tabla 16) y espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  (Tablas 17 y 16 respectivamente).

### Estudio por espectroscopia IR

Los espectros IR en estado sólido de ambos compuestos, en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , se muestran en las figuras 67 ( $\widehat{\text{P-P}} = \text{dppm}$ ) y 70 ( $\widehat{\text{P-P}} = \text{dppe}$ ).

Ambos espectros muestran en la región característica de la vibración de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del ligando quinaldinato una única banda intensa y aguda (Tabla 16). La posición de estas bandas ( $\sim 1642\text{ cm}^{-1}$ ) y el valor de  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{ss}}(\text{OCO}) \approx 298$  parecen reiterar la naturaleza monodentada del grupo carboxilato del ligando 2-quinaldinato.

La absorción que aparece a  $1308\text{ cm}^{-1}$  en el espectro del derivado de dppm y a  $1310\text{ cm}^{-1}$  en el de dppe se ha asignado a la vibración B(C-H) del ligando norbornadieno. Estas bandas no aparecen prácticamente modificadas, ni en el valor de su frecuencia ni en su intensidad, con respecto a la correspondiente del espectro del compuesto inicial,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ . Adicionalmente, los espectros presentan bandas características de los ligandos difosfina modificadas por coordinación (159).

### Estudio por espectroscopia de RMN de $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}$ -( $^1\text{H}$ )

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , de los compuestos  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-}\widehat{\text{P-P}})]$  se muestran en las figuras 68 ( $\widehat{\text{P-P}} = \text{dppm}$ ) y 71 ( $\widehat{\text{P-P}} = \text{dppe}$ ) (Tabla 17).

El espectro del derivado  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$  presenta una única señal en la región de resonancia de los protones del grupo  $-\text{CH}_2-$  del ligando dppm. Dicha señal aparece como triplete ( $^2J(\text{H-P})$  14.4 Hz); este comportamiento parece indicar que los dos hidrógenos del grupo metileno del ligando dppm son química y magnéticamente equivalentes, así como la equivalencia química de los dos átomos de fósforo a los que se encuentra unido dicho grupo. El valor del desplazamiento químico de la señal, a  $\delta$  3.52 ppm, es considerablemente más bajo que el encontrado para el compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$  antes mencionado. Este mismo efecto se observa en el valor del desplazamiento de la señal atribuida a los protones  $\text{H}_\text{a}$  de los fenilos del ligando dppm. Ello puede ser explicado en base a la presencia del ligando NBD en estos compuestos, de menor capacidad  $\pi$ -aceptora que el grupo monóxido de carbono.

Por otra parte, en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$  aparece, en la zona de resonancia de los protones  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  del ligando dppe, una única señal como singlete ancho a  $\delta$  2.51 ppm, lo cual sugiere, como en el caso anterior, la equivalencia química de los protones de la cadena hidrocarbonada entre los dos fósforos. La señal aparece, como era de esperar, a campo más bajo que en el ligando libre, debido a la coordinación de éste con el átomo de rodio (132, 133).

Adicionalmente, ambos espectros presentan las señales correspondientes a los protones del ligando NBD (107). En base a la intensidad relativa de dichas señales con respecto a las

asignadas a los protones de los ligandos dppe y dppm, puede deducirse la presencia en los complejos de dos ligandos diolefina por cada ligando (P-P) dador. Las señales se presentan como tres únicos singletes anchos a  $\delta$  4.42, 3.99 y 1.39 ppm (Tabla 17), lo cual permite asumir la equivalencia de los dos ligandos NBD presentes en los compuestos aislados.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$  (Fig. 69, Tabla 16), presenta una señal desdoblada en cuatro líneas a  $\delta$  32.2 ppm. El valor de 122.3 Hz de la constante de acoplamiento Rh-P a un enlace es apropiado para compuestos binucleares de Rh(I) con dppm puente (131). Estados de oxidación superiores del átomo de rodio, o enlaces metal-metal, conducen a valores de  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  considerablemente más bajos (157). El acoplamiento de 23.4 Hz se ha asignado tentativamente a la  $^2\text{J}(\text{P-P}) + ^3\text{J}(\text{P-Rh})$ , lo que parece indicar la no equivalencia magnética de los dos átomos de fósforo presentes en el complejo.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de la especie  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 72, Tabla 16) muestra un doblete a  $\delta$  57.7 ppm con una constante de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  de 133.1 Hz, valor concordante con los de otros compuestos binucleares de Rh(I) con ligandos dppe (159). La aparición de un único doblete en el espectro pone de manifiesto la equivalencia química de los dos átomos de fósforo del complejo. No se aprecia en el espectro acoplamiento entre los

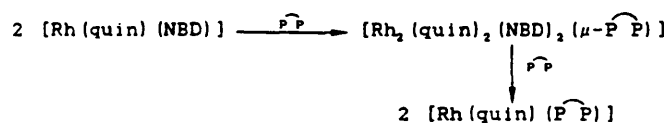
dos fósforos, debido probablemente a que éste sea muy pequeño y no pueda ser apreciado por el espectrómetro.

Del estudio realizado sobre estos nuevos quinaldinato complejos podemos deducir que las reacciones de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con los ligandos difosfina dppe y dppm en proporción molar  $\text{Rh}:\widehat{\text{P}}\text{P} 2:1$  dan lugar a la formación de especies binucleares de  $\text{Rh}(\text{I})$  con un solo ligando difosfina puente que no presentan interacción metal-metal. En estos compuestos, los ligandos quin y NBD mantienen su coordinación bidentada al átomo de rodio. En contraste, una gran parte de las reacciones con difosfinas en las que el producto de partida contiene ligandos diolefina (COD, NBD), conducen a derivados en los cuales no se mantiene la coordinación entre la diolefina y el átomo central (132, 145, 150, 159). Por otra parte, en la mayoría de los casos de especies con ligandos diolefina y (P-P)adores, éstas responden a estructuras monoméricas (133).

Es de destacar que dentro de la química del rodio existen pocos ejemplos de compuestos de coordinación con un solo ligando dppe o dppm puente. El ejemplo más representativo lo constituye la especie  $[\text{Rh}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-dppm})]$  y algunos derivados (165), si bien estos compuestos poseen otro ligando puente, como CO o  $\text{SO}_2$ , y enlace metal-metal.

Los derivados pentacoordinados del tipo  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-}\widehat{\text{P}}\text{P})]$  ( $\widehat{\text{P}}\text{P} = \text{dppe}, \text{dppm}$ ) pueden ser

considerados como especies intermedias en las reacciones de sustitución del ligando NBD en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  por el ligando  $\widehat{\text{P-P}}$ -dador correspondiente, según se describe en las ecuaciones siguientes:



Esta propuesta es confirmada al comprobar el comportamiento que presentan las especies diméricas en presencia de una relación estequiométrica de ligando dppe o dppm, y que da lugar a los compuestos de sustitución del ligando NBD, formulados como  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{P-P})]$ , que describimos en el apartado siguiente.

Tabla 16.- Datos analíticos, de espectroscopía IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN- $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  (ppm), J (Hz)) de los compuestos  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NED})_2(\mu\text{-P})]$  ( $\text{P} = \text{dppe}$ ).

Compuesto:		$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NED})_2(\mu\text{-dppe})]$			$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NED})_2(\mu\text{-dppe})]$		
Análisis (enc. (calc.))		$\frac{\text{C}}{\text{C}}$	$\frac{\text{H}}{\text{H}}$	$\frac{\text{N}}{\text{N}}$	$\frac{\text{C}}{\text{C}}$	$\frac{\text{H}}{\text{H}}$	$\frac{\text{N}}{\text{N}}$
		63.0 (63.4)	4.4 (4.5)	2.4 (2.5)	63.3 (63.6)	4.5 (4.6)	2.5 (2.5)
IR	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1638 mf			1645 mf		
	$\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$	1354 f, 1330 f			1358 f, 1333 f		
	$\Delta\nu(\text{OCO})$	296			299		
	$\delta(\text{C-H})$	1308 m			1310 m		
	$\text{P}=\text{P}$	1482 d, 1432 f, 1098 f, 695 f			1483 d, 1435 f, 1100 f, 695 f		
RMN- $^{31}\text{P}$		$\delta$ 32.2 dd; $^1\text{J}(\text{P-Rh})$ 122.3			$\delta$ 57.7 d; $^1\text{J}(\text{P-Rh})$ 133.1		
		$^2\text{J}(\text{P-P})$ $^2\text{J}(\text{P-Rh})$ 23.4					
		$\delta$ 24.4 s (óxido de dppe)			$\delta$ 33.0 s (óxido de dppe)		

$\delta$ : Disolvente  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia externa.



Tabla 17.- Datos de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H (δ (ppm), J (Hz)) de los compuestos [R<sub>1</sub> (quin)<sub>2</sub> (NBD)<sub>2</sub> (μ-P<sup>-</sup>P)] (P<sup>-</sup>P = dppm, dpppe).

Compound <sup>a</sup> :	[Pt <sub>2</sub> (quin) <sub>2</sub> (NBD) <sub>2</sub> (μ-dppm)]	[Pt <sub>2</sub> (quin) <sub>2</sub> (NBD) <sub>2</sub> (μ-dppe)]	
2-quin	H <sub>1</sub>	δ 8.37 d, <sup>3</sup> J (H-H) 9.0	δ 8.4 - 6.6 m
	H <sub>2</sub>	δ 7.89 d, <sup>3</sup> J (H-H) 9.0	
	H <sub>3</sub>	δ 7.07 d, <sup>3</sup> J (H-H) 8.9	
	H <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	δ 7.64 m, 7.41 m	
	H <sub>6</sub>	δ 8.23 d, <sup>3</sup> J (H-H) 8.1	
P <sup>-</sup> P	H <sub>1</sub>	δ 7.71 m	δ 2.51 sa
	H <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	δ 7.33 m	
	-CH <sub>2</sub> -	δ 3.52 t, <sup>2</sup> J (H-P) 14.4	
NBD	≥CH	δ 4.42 sa	δ 4.41 sa
	≥CH	δ 3.99 sa	δ 3.99 sa
	>CH <sub>2</sub>	δ 1.39 sa	δ 1.39 sa

δ: Disolvente CDCl<sub>3</sub>, TMS como referencia interna.

II. 3. 3. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{P-P})]$  ( $\text{P-P} = \text{dppe}$ ,  $\text{dppm}$ ).

Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  se han obtenido mediante las reacciones de los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{L}_2]$  ( $\text{L}_2 = 2 \text{ CO}$ ,  $\text{NBD}$ ) o  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{L})_2(\mu\text{-P P})]$  ( $\text{L} = \text{CO}$ ,  $\text{NBD}$ ) con el correspondiente ligando ( $\text{P-P}$ )dador en relación estequiométrica 1:1, utilizando  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o acetona como medio de reacción para los derivados con  $\text{dppe}$  o  $\text{dppm}$  respectivamente.

Es de destacar que las rutas sintéticas en las que el producto de partida contiene el ligando norbornadieno requieren tiempos de reacción considerablemente menores, lo cual es debido probablemente a la mayor labilidad del ligando  $\text{NBD}$  respecto al  $\text{CO}$ . El menor tiempo de reacción evita la formación de productos de descomposición y especies secundarias, conduciendo por tanto a un mayor rendimiento y pureza de los productos de reacción.

El compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$  es un sólido amarillo, estable en estado sólido y soluble en los disolventes orgánicos polares habituales. El derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  es un sólido de color naranja, de baja estabilidad a temperatura ambiente, parcialmente soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , e insoluble en acetona y  $\text{EtOH}$ . Ambos compuestos experimentan una descomposición parcial en disolución, dando lugar a la formación del óxido de la difosfina correspondiente. La naturaleza neutra de las nuevas especies ha sido evidenciada por la medida de su conductividad eléctrica en  $\text{CHCl}_3$ .

Estas nuevas especies se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno, espectroscopias IR y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  y espectrometría de masas.

Los datos analíticos (Tabla 18) son consistentes con una formulación  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]_n$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]_n$  para estos compuestos.

Con objeto de confirmar la naturaleza monómera o dimérica de estas especies se han realizado los espectros de masas de ambos derivados.

#### Estudio por espectrometría de masas

El espectro del complejo con dppm (Fig. VII) presenta el pico de mayor masa a  $m/e$  659, que corresponde al valor del peso molecular de la especie monómera,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$ . A partir del valor  $m/e$  270, el espectro está aumentado 20 veces, de modo que la intensidad relativa del pico molecular es, como era de esperar, muy baja, del 0.5%.

Se ha llevado a cabo una simulación de la distribución isotópica del ion molecular (Fig. VIII), en la cual se observan sólo tres picos correspondientes a los valores  $M$ ,  $M+1$  y  $M+2$ . El pico  $M+2$  tiene una intensidad relativa del 7.19% con respecto al pico  $M$ , lo que daría en nuestro espectro un valor del 0.03%, demasiado pequeño como para ser detectado.

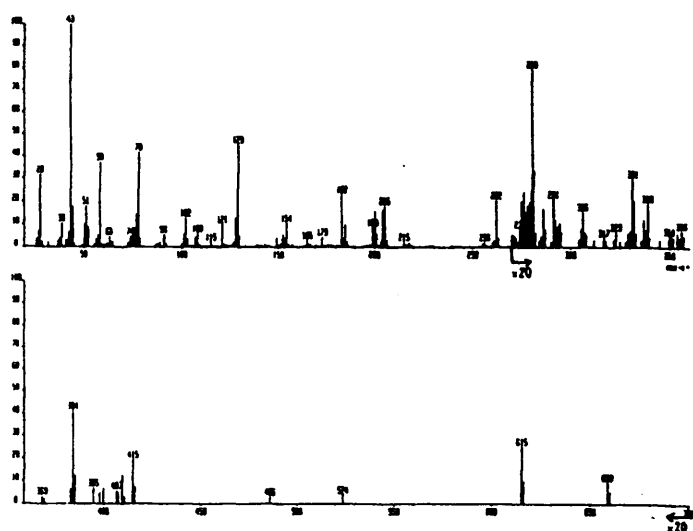


Figura VII.- Espectro de masa del compuesto  $[Rh(quin)(dppm)]$ .

	m/z	ABUND
1	659	100
2	660	38.5
3	661	7.19

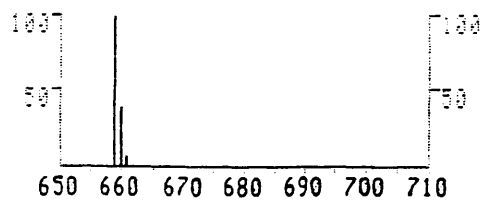


Figura VIII.- Simulación de la distribución isotópica del ion molecular del espectro de masa del compuesto  $[Rh(quin)(dppm)]$ .

Por otra parte, el espectro de masas del derivado con dppe no presenta pico molecular, si bien no aparecen picos por encima de  $m/e$  535, valor inferior al peso molecular de la especie monómera,  $[Rh(quin)(dppe)]$ ; por lo cual, y teniendo en cuenta la tendencia a la quelación de dicho ligando, puede asumirse una naturaleza monomérica para dicho compuesto.

#### Estudio por espectroscopía IR

Los espectros IR de los complejos  $[Rh(quin)(dppe)]$  y  $[Rh(quin)(dppm)]$ , tomados en pastilla de KBr en la región 4000-200  $cm^{-1}$  se muestran en las figuras 73 y 76 respectivamente. En la tabla 18 se recogen los valores de las frecuencias de vibración más características, así como su asignación.

Los valores a los que aparecen las absorciones asignadas a las tensiones  $\nu_{as}(OCO)$  del grupo carboxilato del ligando 2-quinaldinato ( $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ ), así como la separación entre las tensiones  $\nu_{as}(OCO) - \nu_{sim}(OCO) \approx 300\text{ cm}^{-1}$  para dicho grupo, son indicativos de que en las nuevas especies obtenidas el ligando 2-quin mantiene su coordinación (N-O) bidentada al átomo de rodio.

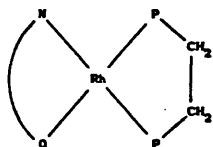
Adicionalmente, los espectros presentan bandas características de los ligandos dppe o dppm modificadas por la coordinación al átomo de rodio. No se observan bandas asignables a ligandos CO o NBD.

Estudio por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ -( $^1\text{H}$ )

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  se han registrado en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , y se muestran en las figuras 74 y 77 para los derivados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$  respectivamente (Tabla 18).

Ambos espectros presentan resonancias asignadas a los protones de los grupos  $-\text{CH}_2-$  situados entre los dos átomos de fósforo. Las señales aparecen en cada caso como dos multipletes, indicativos de la no equivalencia de los dos átomos de fósforo.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del derivado de dppe en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 78) presenta dos dobletes a  $\delta$  57.7 y 57.8 ppm, con un valor de  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  de 132.9 Hz (Tabla 18), consistente con la no equivalencia de los dos átomos de fósforo ya deducida por RMN- $^1\text{H}$ . La no equivalencia de dichos átomos puede ser explicada si asumimos una distribución de ligandos en torno al átomo de rodio del tipo



para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$ , en la que cada átomo de fósforo se situaría trans a los átomos de nitrógeno y oxígeno del ligando 2-quinaldinato respectivamente.

Por otra parte, el espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 75, Tabla 18) presenta tan solo un doblete muy ancho a  $\delta$  13.9 ppm, con una anchura de señal de 320 Hz y una separación entre máximos de 102 Hz.

La aparición de señales anchas es bastante común en compuestos con ligandos difosfina (131, 144, 145, 166, 167), debido a fluxionalidad de los complejos. En el caso estudiado, un comportamiento fluxional de la molécula  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  no parece muy probable, debido al efecto quelato de ambos ligandos. Parece más razonable asumir que dicha especie experimenta en disolución procesos de intercambio, probablemente entre la especie monómera  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  y su dímero correspondiente,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]_2$ . Un comportamiento análogo ha sido encontrado por Fryzuk en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{II-alil})(\text{dppm})]$  (168).

Del estudio realizado sobre la reactividad de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  frente a dppe y dppm se pueden destacar los siguientes resultados:

- En función de la relación molar Rh:difosfina empleada los compuestos obtenidos presentan una naturaleza monomérica (relación Rh:difosfina 1:1) o dimérica (relación Rh:difosfina 2:1).
- Las especies diméricas  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P-P})]$  y  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-P-P})]$  sólo presentan un ligando difosfina puente, situación poco frecuente en complejos binucleares de

rodio con ligandos (P-P)adores (165).

- Ha sido posible la sustitución de los dos grupos carbonilo del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , obteniéndose especies monoméricas del tipo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$  y  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$ , que no presentan interacciones metal-metal.
- El compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  constituye uno de los escasos ejemplos de compuestos de rodio con un único ligando dppm quelato.



Tabla 18.- Datos analíticos, de espectroscopía IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  (ppm), J (Hz), disolvente ( $\text{CDCl}_3$ )) de los compuestos [Rh(quin) (P $\bar{\text{P}}$ )] (P $\bar{\text{P}}$  = dppm, dppp).

Compuesto:	[Rh(quin) (dppm)]			[Rh(quin) (dppp)]		
	$\delta$ C	$\delta$ H	$\delta$ N	$\delta$ C	$\delta$ H	$\delta$ N
Análisis (enc. (calc.))	62.7 (63.8)	4.5 (4.3)	2.1 (2.1)	63.5 (64.2)	4.4 (4.5)	2.0 (2.1)
IR	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	1678 f, 1631 mf		1645 mf		
	$\nu_{\text{is}}(\text{OCO})$	1358 mf, 1399 f		1335f, 1333 f		
	$\Delta\nu(\text{OCO})$	339, 273		301		
	P $\bar{\text{P}}$	1435 f, 1095 f, 696 f		1432 f, 1098 f, 693 f		
RMN- $^1\text{H}$	$\text{H}_{\text{aromáticos}}$	$\delta$ 8.0 - 6.3 m		$\delta$ 8.2 - 7.1 m		
	$-\text{CH}_2-$	$\delta$ 3.72 m, 2.83 m		$\delta$ 2.51 m, 2.13 m		
RMN- $^{31}\text{P}$		$\delta$ 13.9 da'		$\delta$ 57.7 d; J (P-Rh) 132.9		
				$\delta$ 57.8; J (P-Rh) 132.9		
				$\delta$ 33.0 s (óxido de dppp)		

d: da, doblete ancho; anchura de la señal, 320 Hz; separación entre las máximas, 102 Hz.

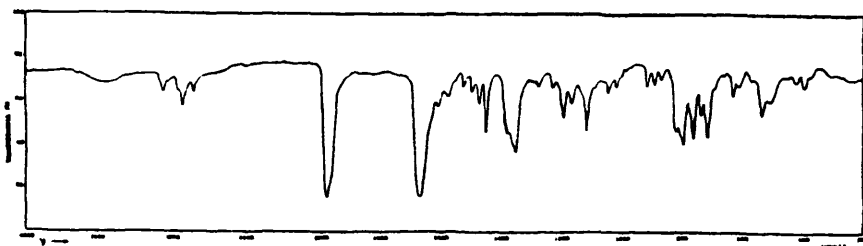


Figura 62.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$

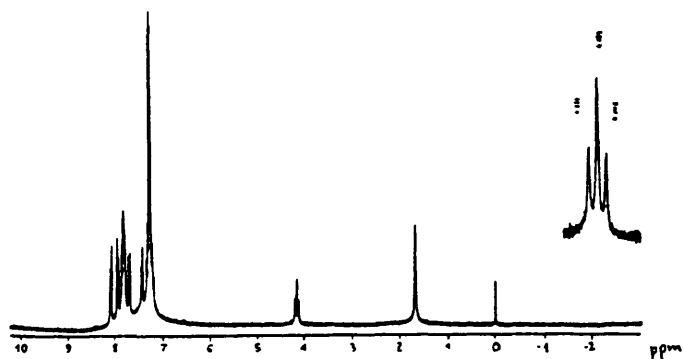


Figura 63.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$

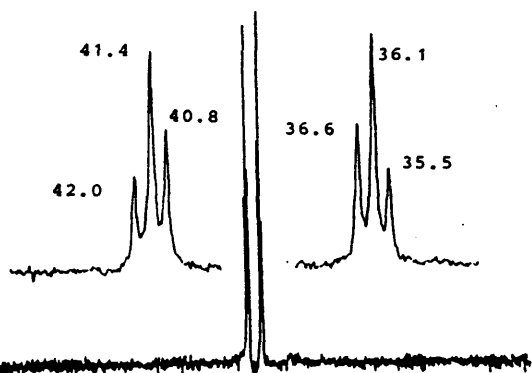


Figura 64.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$

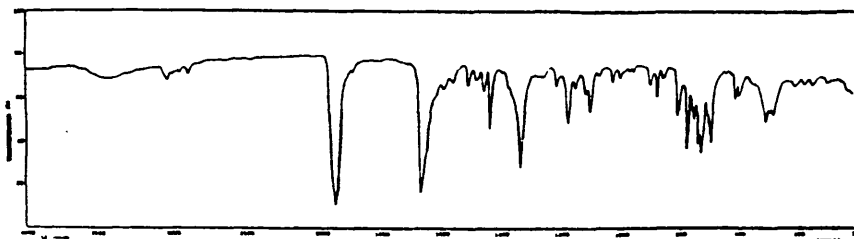


Figura 65.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$

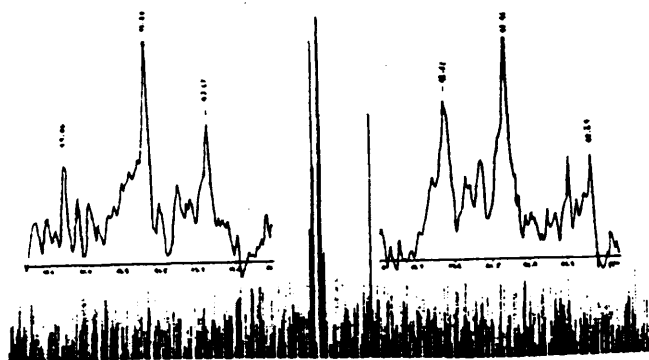


Figura 66.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$

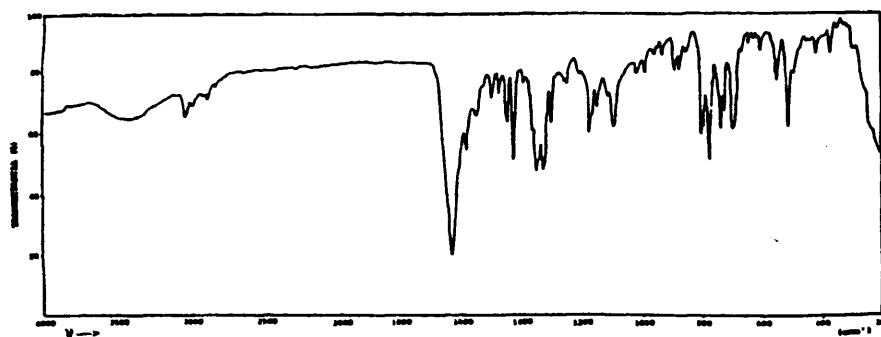


Figura 67.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{RBD})_2(\mu\text{-dppe})]$

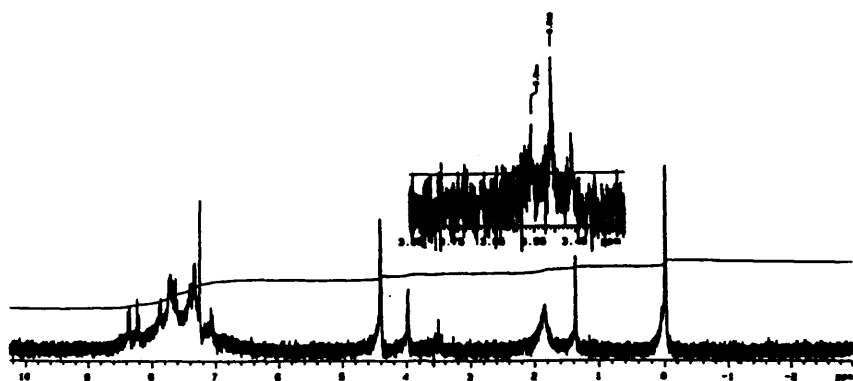


Figura 68.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$

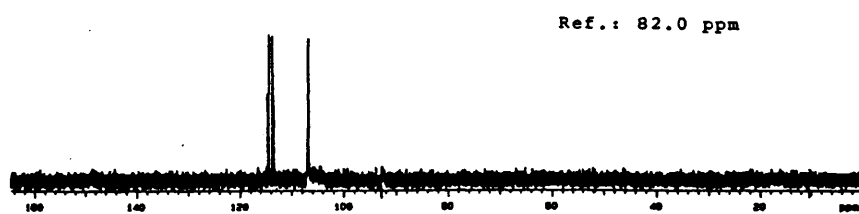


Figura 69.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$

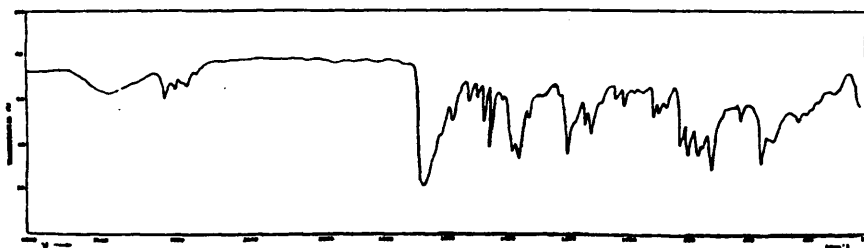


Figura 70.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$

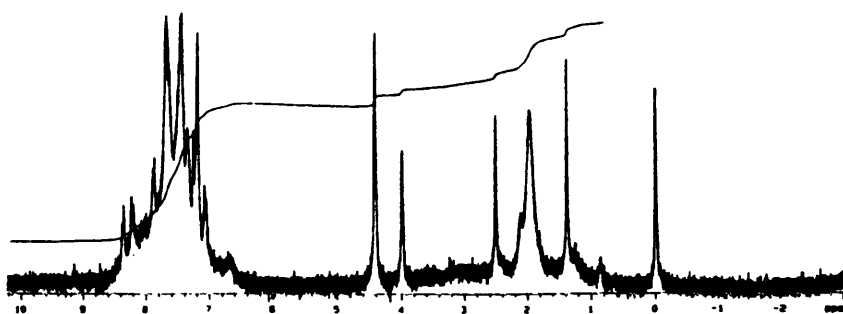
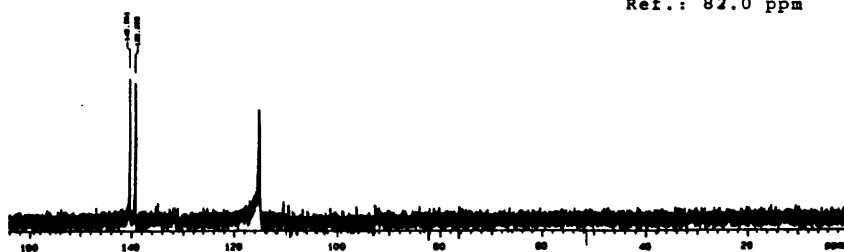


Figura 71.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$



Ref.: 82.0 ppm

Figura 72.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$

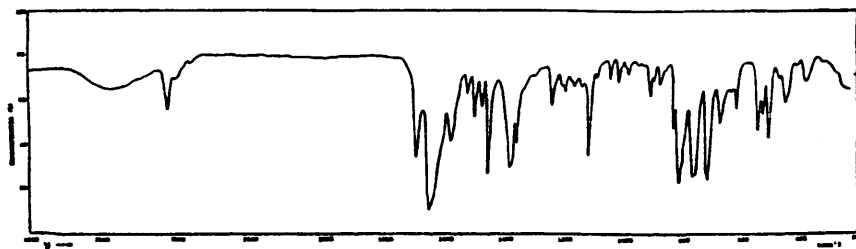
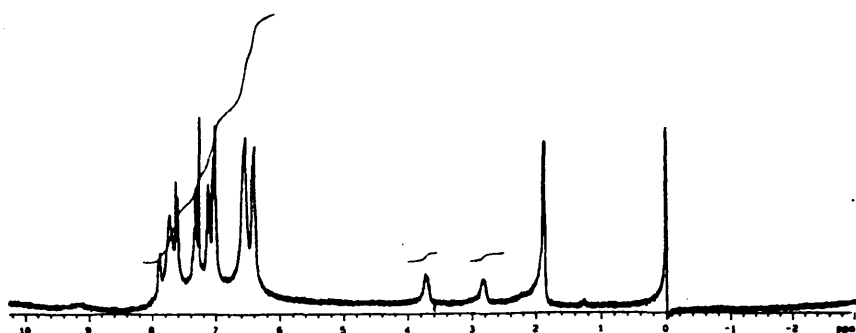
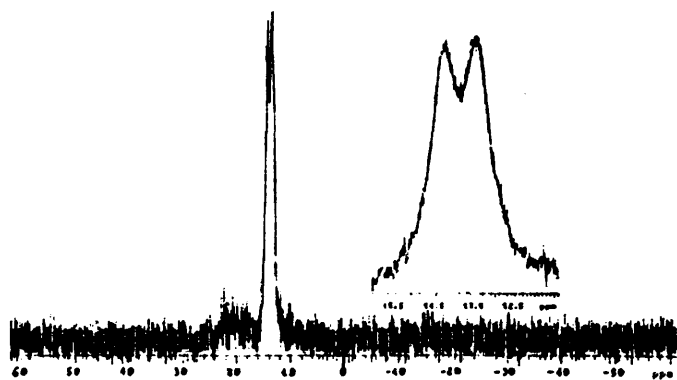
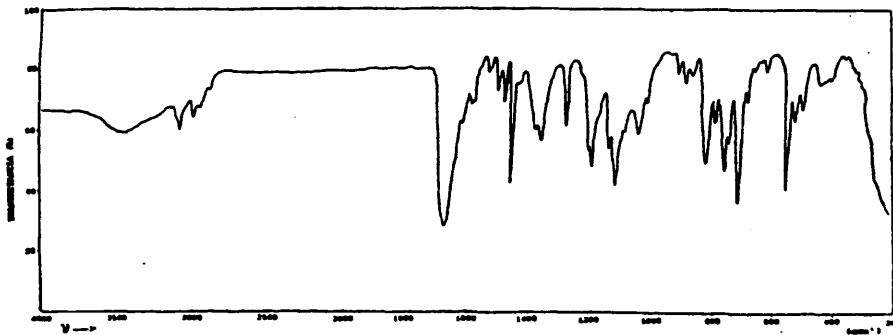


Figura 73.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$

Figura 74.- Espectro de RMN- ${}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$ Figura 75.- Espectro de RMN- ${}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$ Figura 76.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$

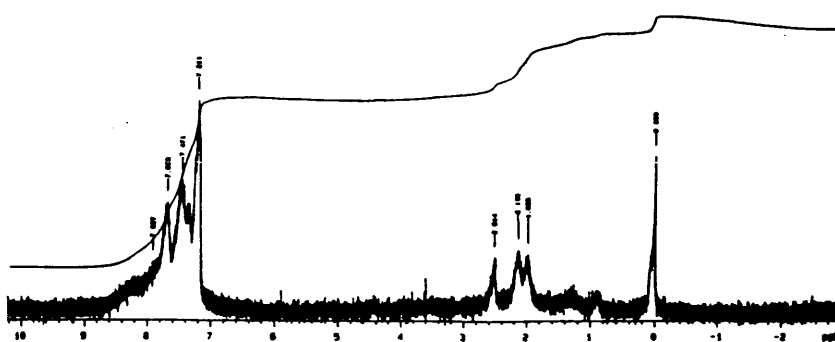


Figura 77.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$

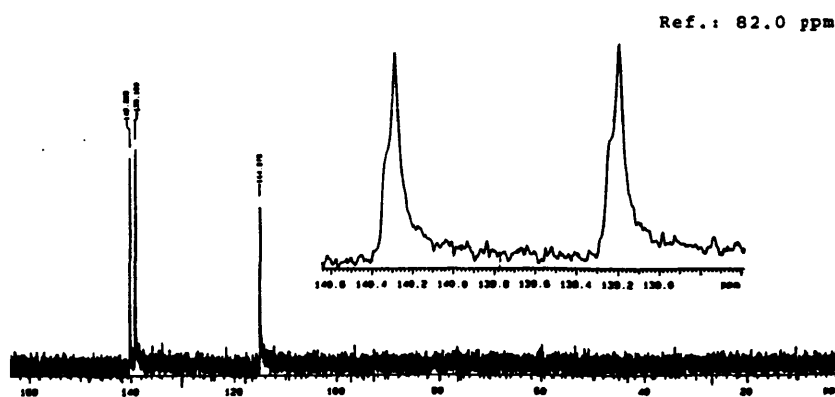


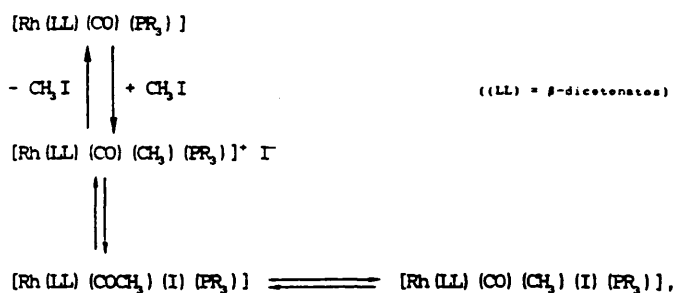
Figura 78.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$

II. 4. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$

(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-Cl, 4-F, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>) CON I<sub>2</sub> Y CH<sub>3</sub>I.

Han sido estudiadas las reacciones de los complejos de rodio(I) e iridio(I)  $[\text{M}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  [M = Ir, PR<sub>3</sub> = PPh<sub>3</sub> (complejo de Vaska)] con I<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>I. En todos los casos, ha sido postulada una adición oxidativa trans de los grupos I y CH<sub>3</sub> o de los dos grupos I para justificar la formación de los nuevos derivados  $[\text{M}(\text{Cl})(\text{I})(\text{Y})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  (Y = I, CH<sub>3</sub>) (36, 39 - 42, 44, 56).

Por otra parte, recientemente Leipoldt y col. (47, 169) han establecido que las reacciones de adición de CH<sub>3</sub>I a complejos relacionados de rodio, transcurren a través de un mecanismo iónico S<sub>N</sub>2 en dos etapas del tipo



en el cual la última de ellas requiere una geometría de adición trans para el haluro de alquilo.

Los complejos objeto de nuestro estudio,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$  (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-Cl, 4-F, 3-CH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>), descritos en el apartado II.2.1., son considerados formalmente derivados del complejo de rodio  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  análogo al de Vaska, en el que el cloro y un ligando



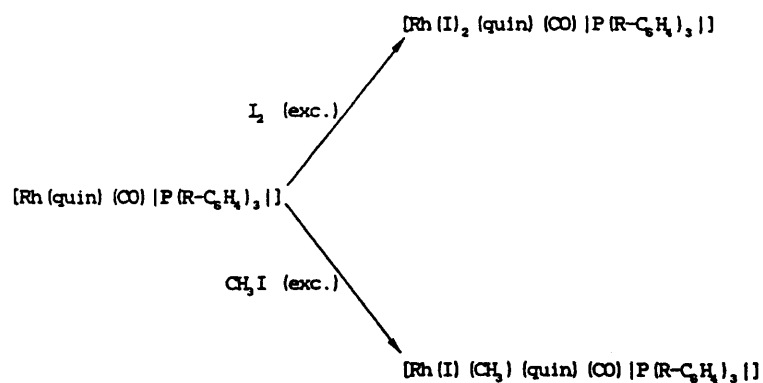
fosfina se han sustituido por un ligando bidentado 2-quinaldinato; por ello se considera de interés el estudio de sus reacciones con  $I_2$  y  $CH_3I$ , con objeto de evaluar la influencia del ligando (N-O)dador sobre la capacidad de adicionar moléculas oxidantes.

Por otra parte, la influencia de la diferente naturaleza electrodonante de los ligandos fosfina, producida por la distinta electronegatividad y posición de los sustituyentes del anillo fenilo, también puede ser evaluada a través de las mencionadas reacciones de adición oxidativa de  $I_2$  y  $CH_3I$ .

II. 4. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  Y  
 $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{CH}_3$ ).

Las reacciones de los compuestos planocuatros  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{CH}_3$ ), en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, y con exceso de  $\text{I}_2$  o de  $\text{CH}_3\text{I}$  con respecto a la cantidad estequiométrica 1:1, conduce con buen rendimiento a la formación de especies cuyos datos analíticos y espectroscópicos son coherentes con las formulaciones propuestas  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  o  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

Las reacciones llevadas a cabo se representan en el siguiente esquema:



( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}, 3-\text{CH}_3$ )

Es interesante destacar que las reacciones del derivado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  no conducen en ningún caso a la formación de productos de adición oxidativa, si bien el carácter básico del complejo, en función de sus datos espectroscópicos, podría ser considerado semejante al de la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , para el que sí se obtienen este tipo de productos. También el compuesto análogo  $[\text{Rh}(\text{pyC})(\text{CO})\{\text{P}(2\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ha dado lugar a compuestos de adición oxidativa de  $\text{I}_2$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  (170). Este diferente comportamiento parece indicar que los mayores requerimientos estéricos del ligando 2-quinaldinato con respecto al 2-piridincarboxilato son los responsables de la diferente reactividad observada en ellos.

En todos los casos los procesos transcurren de forma más lenta a medida que disminuye el carácter básico del compuesto planocuatado de partida.

Los compuestos aislados son sólidos microcristalinos, de color amarillo los derivados de  $\text{CH}_3\text{I}$  y marrón los diyodocomplejos. Son estables al aire en estado sólido y solubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetona,  $\text{CHCl}_3$ , etanol etc., si bien se ha observado una lenta descomposición en disolución. Las medidas de conductividad eléctrica en disolución ponen de manifiesto el carácter neutro de todos los complejos.

En todos los casos las especies se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 19), espectroscopía IR y espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

### Estudio por espectroscopía IR

Los espectros IR de los nuevos compuestos, tomados en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se recogen en las figuras 79, 82, 85, 88 y 91 (derivados de  $\text{CH}_3\text{I}$ ), y 94, 97, 100, 102 y 104 (derivados de  $\text{I}_2$ ). Los valores de las frecuencias de las absorciones más características de los mismos, así como la asignación realizada, se muestran en la tabla 20.

En todos los casos aparece una absorción intensa en la zona 2070 - 2038  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del ligando carbonilo, la cual no presenta variaciones significativas en relación con la diferente naturaleza de los sustituyentes de los anillos fenilo de los ligandos fosfina presentes en los complejos. La presencia de una única banda de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  es indicativa de la formación de un solo isómero en todos los casos. La posición de estas bandas aparece desplazada 80 - 90  $\text{cm}^{-1}$  para los derivados de  $\text{CH}_3\text{I}$  y 95 - 100  $\text{cm}^{-1}$  para los derivados de  $\text{I}_2$  hacia frecuencias más altas con respecto a las tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de los productos de partida. Las variaciones observadas son consistentes con una oxidación formal, en ambos casos, del átomo metálico, la cual es lógicamente superior en el caso de los diyododerivados.

En todo caso, se ha observado una notable semejanza en los valores de las tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de los derivados  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con respecto a la que presentan otros compuestos relacionados con ligandos quelato (O-O) (59, 169) o (N-O) dadores (58), y en especial en los complejos análogos  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{Y})(\text{pyC})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{Y} = \text{I}, \text{CH}_3$ ) (21). En todos estos casos había sido postulada una disposición trans de los grupos I y  $\text{CH}_3$  o I y I, por lo que es posible sugerir una

disposición análoga en los nuevos compuestos obtenidos por nosotros.

Las absorciones asignadas a las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  del ligando 2-quinaldinato (Tabla 20) no aparecen prácticamente modificadas con respecto a las de los correspondientes especies de partida (Tabla 2), lo que parece confirmar que en los nuevos compuestos se mantiene la coordinación (N-O)bidentada de dicho ligando.

Los espectros muestran también las bandas características de los ligandos fosfina modificadas por coordinación (112).

Es de destacar que en las reacciones de adición de  $\text{CH}_3\text{I}$  a los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  no se ha detectado en ningún caso la especie de acilación intermedia, propuesta por Leipoldt en las reacciones análogas antes mencionadas (169), lo cual no excluye que las reacciones transcurran por caminos análogos. Es posible que en el caso que aquí nos ocupa la velocidad de reacción sea lo suficientemente elevada como para impedir la detección de la especie intermedia de acilación.

#### Estudio por espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ y $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ )

Se han registrado los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de todas las especies obtenidas.

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los derivados

$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ) se recogen en las figuras 80, 83, 86, 89 y 92 respectivamente, y los de los

derivados  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ) en las figuras 95, 98 y 105 respectivamente. La tabla 21 muestra los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) y constantes de acoplamiento ( $J$ ) de las señales más características de los espectros, así como su asignación.

Los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ) presentan dos señales en la región característica de resonancia de los protones del grupo  $\text{CH}_3$ , lo cual está de acuerdo con la existencia de dos tipos de protones metílicos en estos compuestos. Las resonancias se presentan en forma de singletes en las regiones de  $\delta$  3.78 - 2.06 ppm y 2.31 - 2.26 ppm, cuyas áreas relativas 9:3 nos permiten asignar dichas resonancias a los protones del sustituyente de los anillos del ligando fosfina correspondiente y a los del grupo  $-\text{CH}_3$  unido al metal respectivamente.

Los derivados  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ) presentan una sola señal, a  $\delta$  2.26 y 2.24 ppm respectivamente, asignada al grupo  $\text{CH}_3$  unido al átomo metálico.

Los datos anteriores son consistentes con la sugerida coordinación al átomo de rodio del grupo  $-\text{CH}_3$  en los productos de adición de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

En la región de resonancia de los protones aromáticos aparecen en todos los casos las señales correspondientes a los protones de los anillos fenilo de los ligandos triarilfosfina junto con las correspondientes al ligando 2-quinaldinato.

Los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de los derivados  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-$

$-\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{I}$  muestran, de forma análoga a los de los derivados con  $\text{CH}_3\text{I}$ , las señales correspondientes a los protones aromáticos de los ligandos fosfina y 2-quinaldinato. Adicionalmente, se observan las señales correspondientes a los grupos  $\text{CH}_3$  en los casos de los derivados que contienen los ligandos  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ).

En todos los casos los espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  indican la presencia de un solo isómero en disolución, en concordancia con las deducciones ya establecidas por espectroscopía IR.

Los espectros de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  de los derivados

$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  se muestran en las figuras 81, 84, 87, 90 y 93, y los de los diyododerivados en las figuras 96, 99, 101, 103 y 106. La tabla 22 recoge los valores de los desplazamientos químicos de las señales, constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos por coordinación ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ ).

Los espectros de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  de todos los compuestos aislados presentan una única señal desdoblada por acoplamiento con el átomo de rodio. Los valores de las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  se encuentran en el intervalo 115 - 97 Hz, y son consistentes con un estado de oxidación formal +3 sobre el átomo de rodio (118). En todos los casos se observan valores más altos en los productos de adición de  $\text{CH}_3\text{I}$  con respecto a los que presentan dichas constantes para los diyododerivados, lo cual está de acuerdo con el mayor carácter oxidante del  $\text{I}_2$ .

Los desplazamientos químicos por coordinación ( $\Delta\delta(^{31}\text{P})$ ) (Tabla 22)

presentan en general valores más bajos que en los correspondientes compuestos planocuadrados de partida (Tabla 3), lo cual parece indicar en los productos de adición una menor donación electrónica de los ligandos fosfina, como consecuencia del mayor número de coordinación.

Contrariamente a lo comentado en el estudio por RMN- $^{31}\text{P}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , los valores de  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  presentan un aumento con el incremento de la capacidad electrodonante del sustituyente del ligando fosfina. Este distinto comportamiento puede ser explicado sobre la base de que en las nuevas especies el grupo CO presenta una menor posibilidad de aceptar densidad electrónica, lo cual se refleja en la posición de las correspondientes tensiones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en los productos de adición respecto a los productos de partida. Esta disminución implicaría una mayor electrodonación neta de los ligandos fosfina en el orden  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(3\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ , consistente con los valores correspondientes de  $\text{p}K_a$  de los mismos sólo en el caso de las triarilfosfinas parasustituidas.

Por otra parte, los valores de  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  encontrados en los derivados  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  son mayores que los presentan los productos de adición de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Este comportamiento es coherente con una mayor donación electrónica de los ligandos fosfina en los diiododerivados, por efecto de la oxidación más efectiva del  $\text{I}_2$  que del  $\text{CH}_3\text{I}$  a los complejos de partida.

Del estudio realizado sobre la reactividad de los complejos planocuadrados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  frente a moléculas electrófilas del



tipo  $I_2$  y  $CH_3I$  se pueden destacar los siguientes resultados:

- Se ha puesto de manifiesto la alta nucleofilidad de los compuestos monocarbonílicos de rodio(I) mencionados. En la mayoría de los casos ha sido posible obtener compuestos de adición oxidativa en los que están presentes los grupos constituyentes de las moléculas adicionadas,  $I_2$  y  $CH_3I$ .
- La falta de reactividad observada para el derivado  $[Rh(quin)(CO) \{P(2-CH_3-C_6H_4)_3\}]$  pone de manifiesto que la conjunción de los factores estéricos de los ligandos presentes en el sustrato planocuadrado es determinante para la formación de las especies oxidadas.
- En base al comportamiento general es razonable pensar que los compuestos  $[Rh(quin)(CO) \{P(R-C_6H_4)_3\}]$  pueden ser utilizados como precursores de formación de compuestos con enlace Rh-M, utilizando el sustrato metálico apropiado.

Tabla 19.- Datos analíticos y propiedades físicas de los compuestos [Rh(I) (Y) (quin) (CO) (P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>3</sub>] Y = CH<sub>3</sub>, I;  
R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl, 3-CH<sub>3</sub>.

Compuesto	Color	P.F.* (°C)	tiempo de reacción (h)	Análisis (enc. (calc.))		
				% C	% H	% N
[Rh(I) (CH <sub>3</sub> ) (quin) (CO) (P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	amarillo	190	12	49.5 (49.7)	3.9 (3.8)	1.9 (1.8)
[Rh(I) (CH <sub>3</sub> ) (quin) (CO) (P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	amarillo	187	14	52.3 (52.9)	4.2 (4.0)	2.1 (1.9)
[Rh(I) (CH <sub>3</sub> ) (quin) (CO) (P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	naranja	212	17	46.3 (47.3)	2.5 (2.8)	1.9 (1.8)
[Rh(I) (CH <sub>3</sub> ) (quin) (CO) (P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	naranja	205	17	44.1 (44.5)	2.5 (2.6)	1.8 (1.7)
[Rh(I) (CH <sub>3</sub> ) (quin) (CO) (P(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	amarillo	232	14	53.0 (52.9)	4.3 (4.0)	2.2 (1.9)
[Rh(I) <sub>2</sub> (quin) (CO) (P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	marrón	185	1.5	42.0 (42.3)	2.9 (3.0)	1.5 (1.5)
[Rh(I) <sub>2</sub> (quin) (CO) (P(4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	marrón	190	2	43.7 (44.6)	3.1 (3.1)	1.5 (1.6)
[Rh(I) <sub>2</sub> (quin) (CO) (P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	marrón	235	3	39.3 (39.9)	1.9 (2.1)	1.5 (1.6)
[Rh(I) <sub>2</sub> (quin) (CO) (P(4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	marrón	220	3	37.4 (37.8)	1.9 (2.0)	1.4 (1.5)
[Rh(I) <sub>2</sub> (quin) (CO) (P(3-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	marrón	202	2	43.9 (44.6)	2.8 (3.1)	1.7 (1.6)

\*: descomposición.

Tabla 20.- Frecuencias de las absorciones más características de los espectros IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  
 $[\text{Rh}(\text{I}) (\text{Y}) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$  [Y =  $\text{CH}_3$ , I; R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl, 3- $\text{CH}_3$ ].

Compuesto	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{is}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu(\text{OCO})$
$[\text{Rh}(\text{I}) (\text{CH}_3) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2040 mf	1659 mf	1330 f	329
$[\text{Rh}(\text{I}) (\text{CH}_3) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2045 mf	1655 mf	1324 f	331
$[\text{Rh}(\text{I}) (\text{CH}_3) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2042 mf	1655 mf	1330 f	325
$[\text{Rh}(\text{I}) (\text{CH}_3) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2040 mf	1650 mf	1328 f	322
$[\text{Rh}(\text{I}) (\text{CH}_3) (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(3\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2038 mf	1655 mf	1325 f	330
$[\text{Rh}(\text{I})_2 (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2070 mf	1668 mf	1335 f	333
$[\text{Rh}(\text{I})_2 (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2065 mf	1660 mf	1325 f	335
$[\text{Rh}(\text{I})_2 (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2068 mf	1668 mf	1328 f	340
$[\text{Rh}(\text{I})_2 (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2065 mf	1665 mf	1322 f	343
$[\text{Rh}(\text{I})_2 (\text{quin}) (\text{CO})]_2 [\text{P}(3\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_2]_2$	2065 mf	1674 mf	1317 f	357

Tabla 21.- Datos de los espectros de  $RhN^+H$  ( $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz)) de los compuestos  
 $[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(R-C_6H_4)_3\}]$  [ $R = CH_3$ ,  $I$ ;  $R = 4-CH_3O$ ,  $4-CH_3$ ,  $4-F$ ,  $4-Cl$ ,  $3-CH_3$  ).

Compuesto	2-quin	$P(R-C_6H_4)_3$			$CH_3-Rh$
		$H_a$	$H_b$	$CH_3-$	
$[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(4-CH_3O-C_6H_4)_3\}]$	8.2-6.8 m	7.23 m	6.68 d ( $^3J(H-H)$ 7.2)	3.78 s	2.26 s
$[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(4-CH_3-C_6H_4)_3\}]$	8.2-7.6 m	7.20 dd	6.96 d ( $^3J(H-H)$ 8.1)	2.28 s	2.28 s
$[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(4-F-C_6H_4)_3\}]$	< ————	8.6 - 6.8 m	> ————	---	2.26 s
$[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(4-Cl-C_6H_4)_3\}]$	< ————	8.6 - 7.0 m	> ————	---	2.24 s
$[Rh(I) (CH_3) (quin) (CO) \{P(3-CH_3-C_6H_4)_3\}]$	< ————	8.3 - 6.9 m	> ————	2.06 s	2.31 s
$[Rh(I)_2 (quin) (CO) \{P(4-CH_3O-C_6H_4)_3\}]$	8.6-7.4 m	8.08 m	6.97 d ( $^3J(H-H)$ 6.6)	3.85 s	---
$[Rh(I)_2 (quin) (CO) \{P(4-CH_3-C_6H_4)_3\}]$	< ————	8.8 - 6.8 m	> ————	2.38 s	---
$[Rh(I)_2 (quin) (CO) \{P(3-CH_3-C_6H_4)_3\}]$	< ————	8.9 - 7.0 m	> ————	2.39 s	---

a: Disolvente  $CDCl_3$ , TMS como referencia interna.

Tabla 22.- Datos de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  ( $\delta$  (ppm), J (Hz)) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{Y})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{Y} = \text{CH}_3$ ,  $\text{I}$ ;  $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ).

Compuesto	$\delta$	$\Delta\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$^1\text{J}$ (P-Rh)
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	23.3 d	33.8	114.1
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	23.6 d	31.8	114.1
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	21.2 d	30.3	114.7
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	21.2 d	29.8	115.3
$[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	24.0 d	29.45	114.1
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	24.2 d	34.7	98.8
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	25.3 d	33.5	109.3
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	23.9 d	33.0	100.1
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	24.6 d	33.2	102.5
$[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(3-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$	26.5 d	31.9	97.6

a: Disolvente  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia externa.

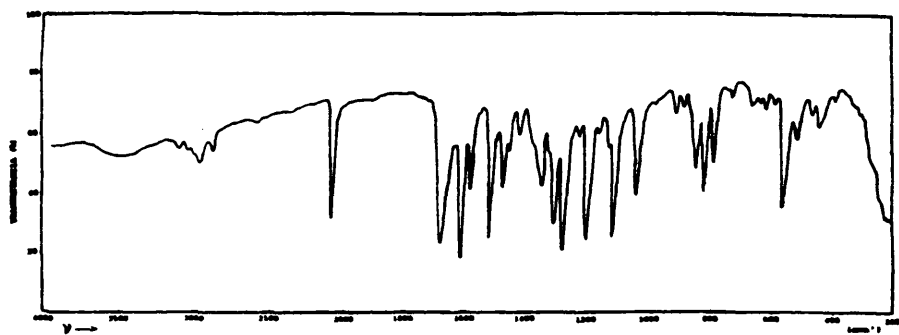


Figura 79.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

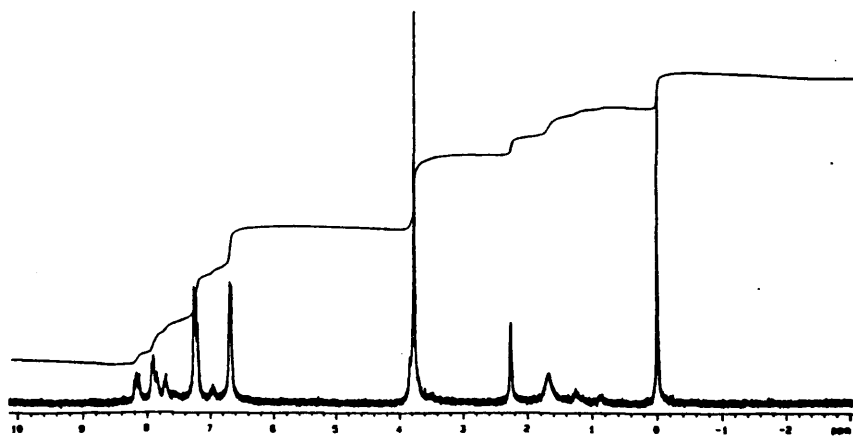


Figura 80.- Espectro de  ${}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 6929.4 Hz

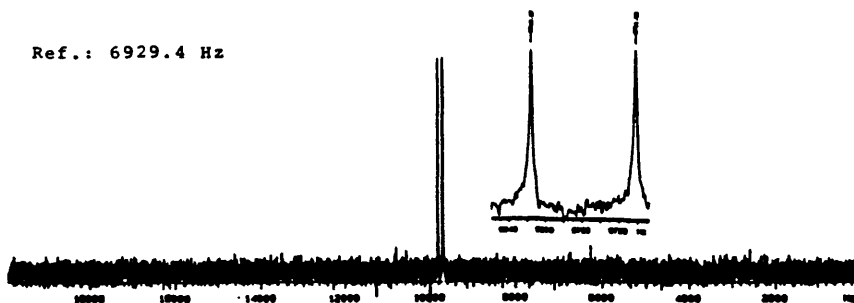


Figura 81.- Espectro de  ${}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

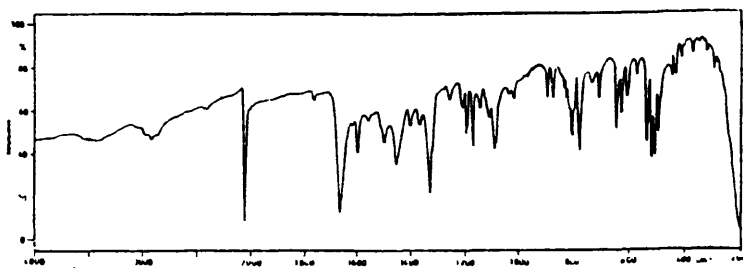


Figura 82.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

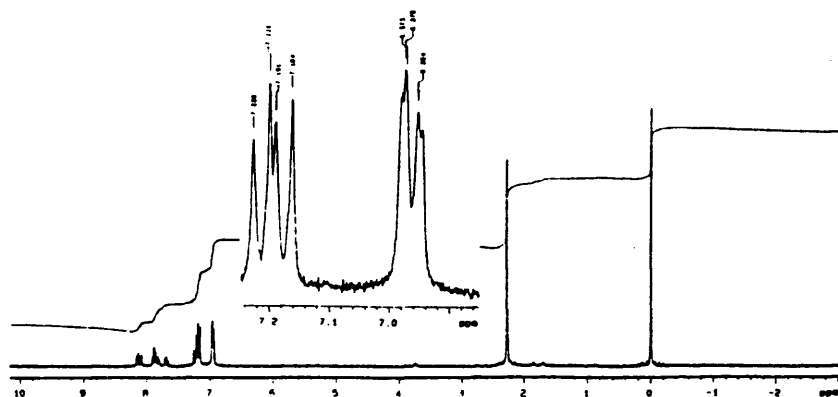


Figura 83.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 82.4 ppm

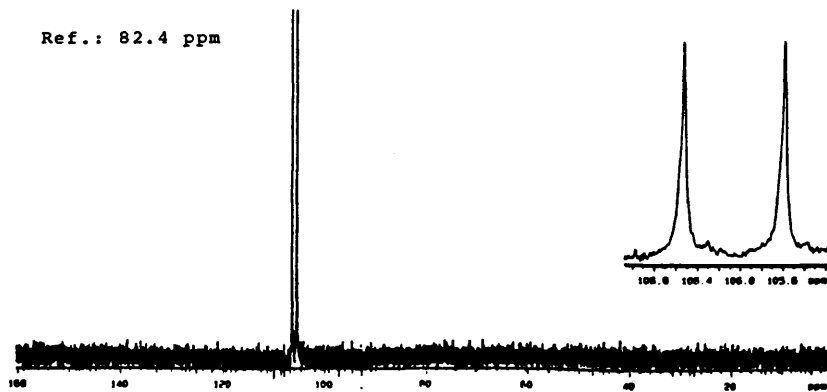


Figura 84.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

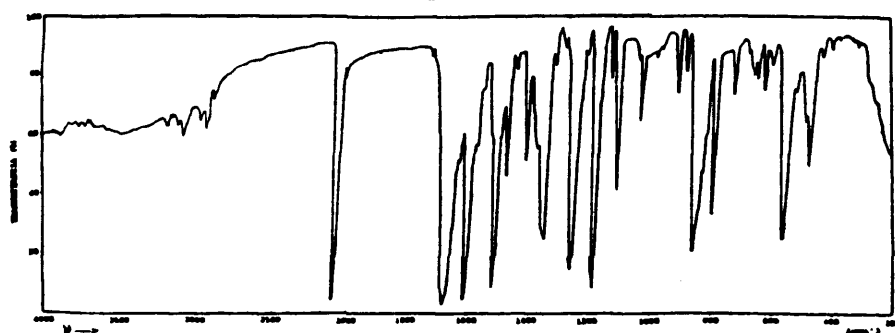


Figura 85.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

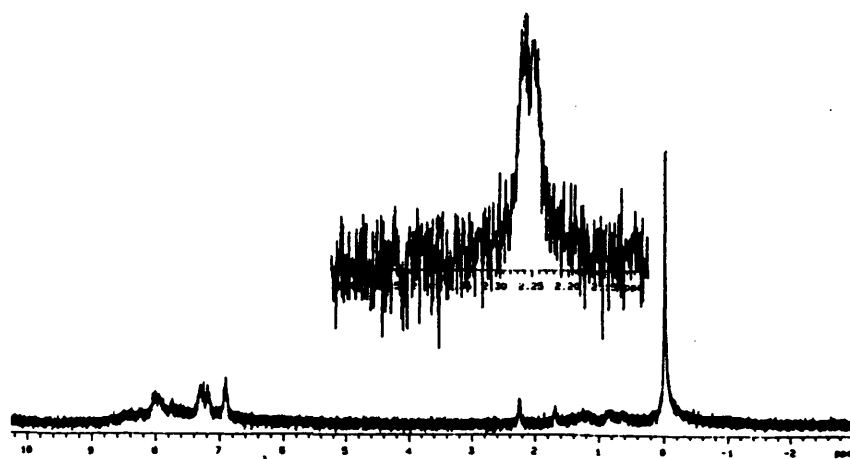


Figura 86.- Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Figura 87.- Espectro de  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



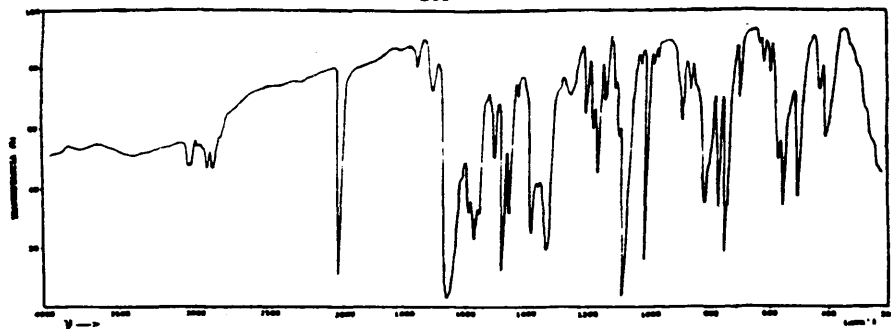


Figura 88.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

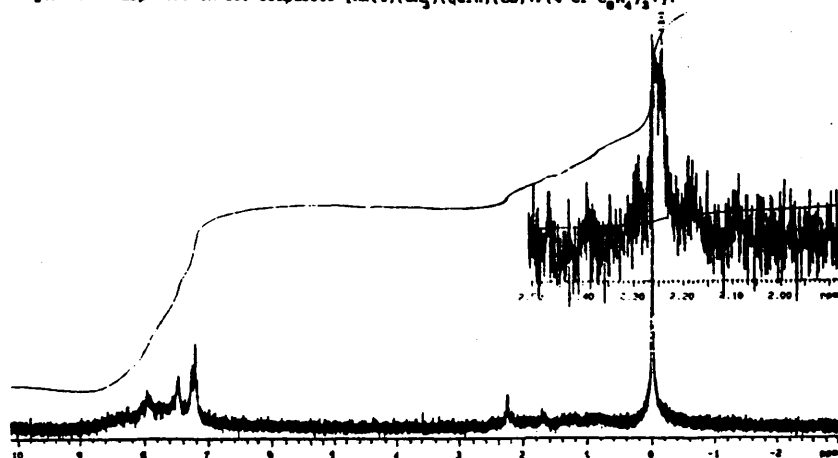


Figura 89.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Figura 90.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

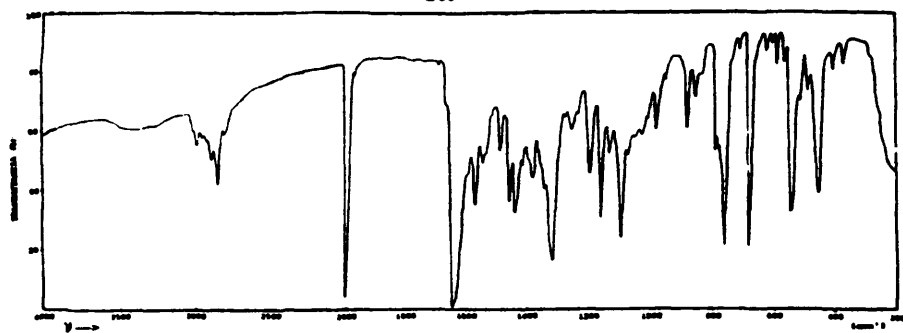


Figura 91.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

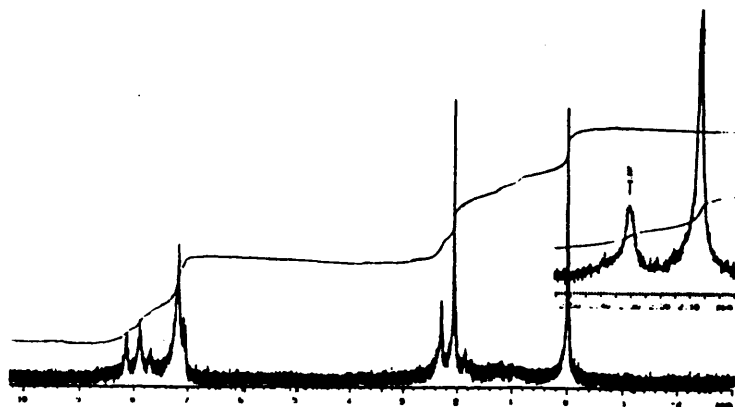


Figura 92.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

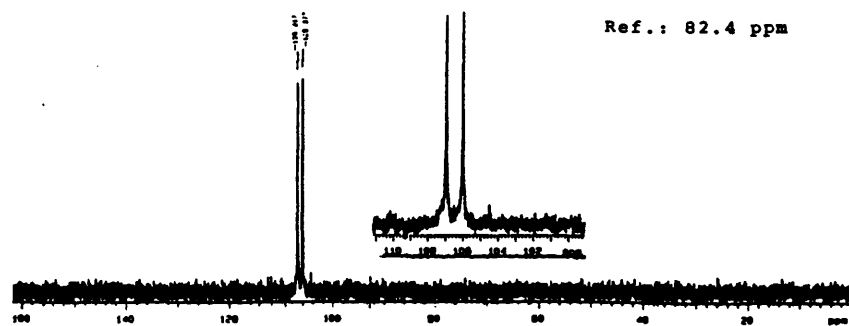


Figura 93.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

150

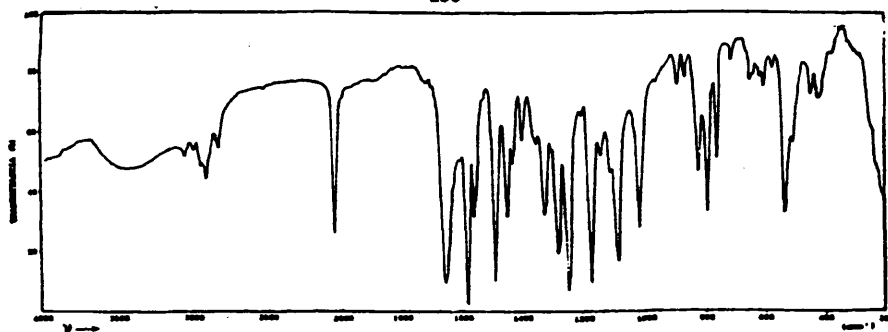


Figura 84.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

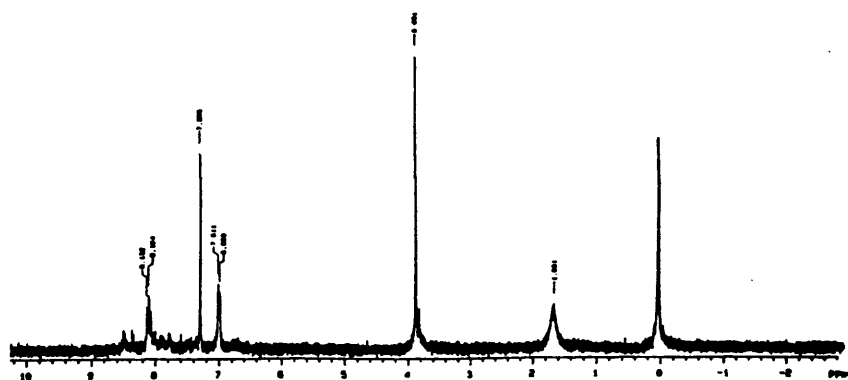


Figura 85.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Ref.: 82.0 ppm

Figura 86.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

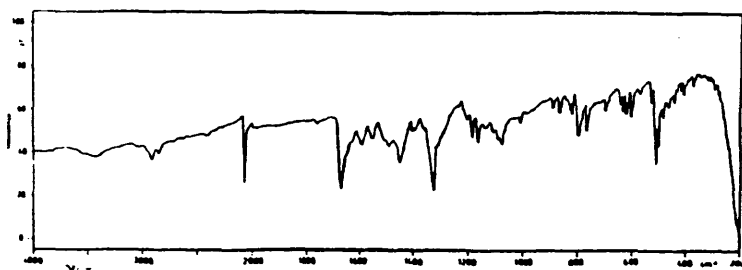


Figura 87.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

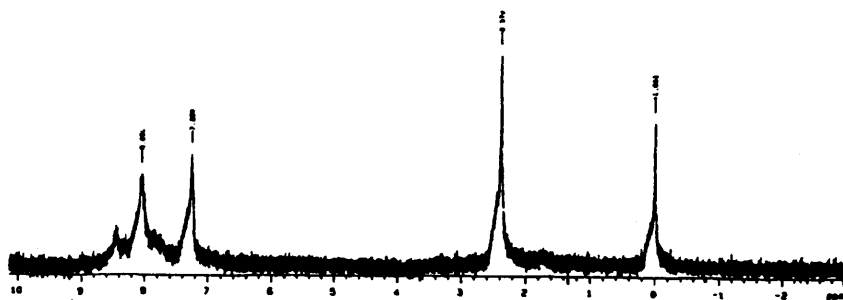


Figura 88.- Espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 82.4 ppm

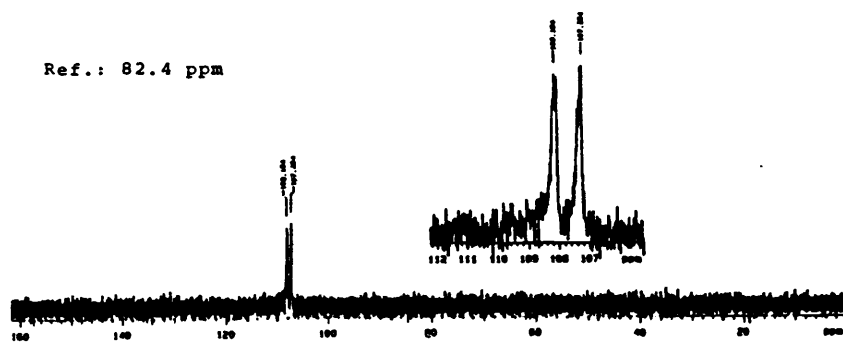


Figura 89.- Espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

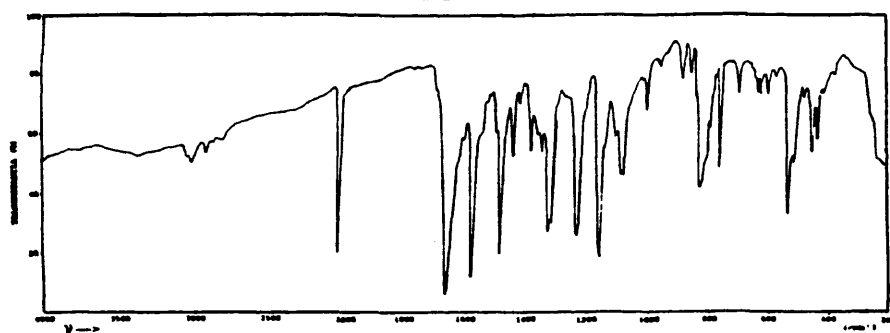


Figura 100.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 82.4 ppm



Figura 101.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

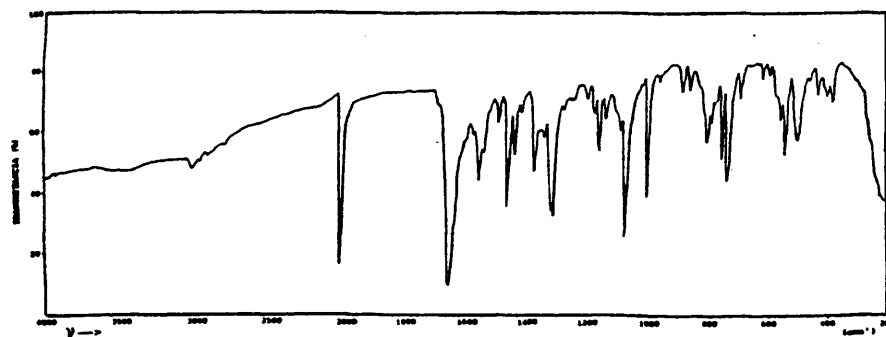
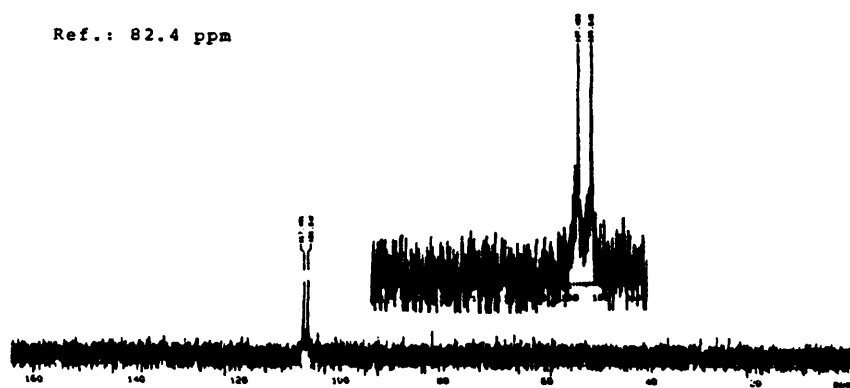
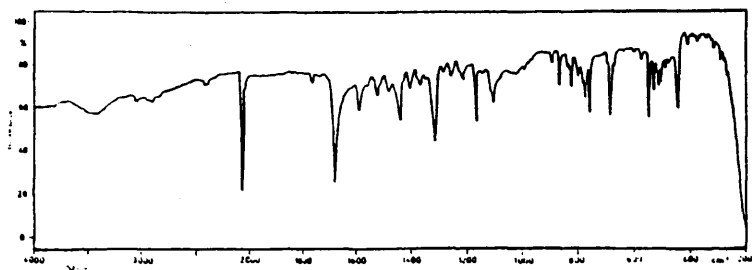
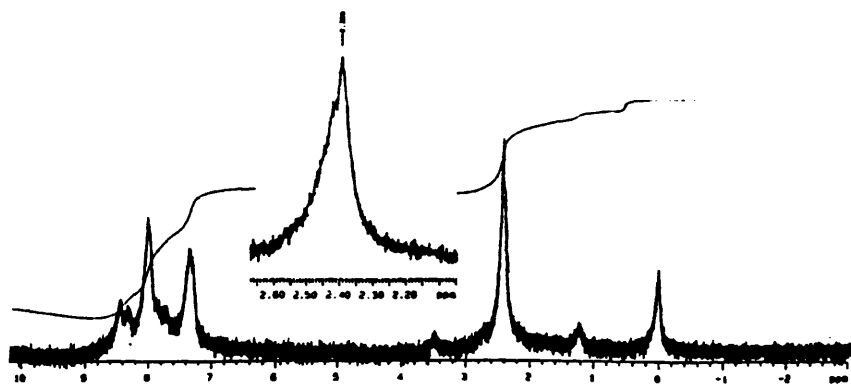


Figura 102.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 82.4 ppm

Figura 103.- Espectro de  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .Figura 104.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .Figura 105.- Espectro de  $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

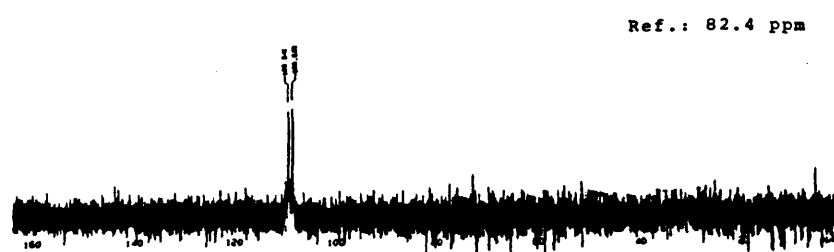


Figura 106.- Espectro de  $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

II. 5. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_2\}]$

(R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl) CON DERIVADOS DE MERCURIO  $\text{HgX}_2$

(X = Cl, SCN, CN,  $\text{OOCF}_3$ ).

Consideraciones generales

El concepto de basicidad metálica ha sido ampliamente extendido al considerar el hecho de que los complejos de metales de transición, en bajos estados de oxidación, se comportan como dadores de electrones frente a ácidos de Lewis.

Las interacciones entre complejos básicos, via átomo metálico central, con derivados metálicos como ácidos de Lewis, ha permitido la formación de enlaces metal-metal en complejos denominados dador-aceptor.

En particular, las interacciones de compuestos de mercurio(II) con complejos de metales transición, ampliamente estudiadas (171), tienen lugar en general mediante dos tipos de reacciones de adición que conducen a la formación de enlaces M-Hg:

- Si el complejo del metal de transición es rico en electrones, se comporta como base de Lewis y forma un aducto dador-aceptor con el derivado mercuríco (74).

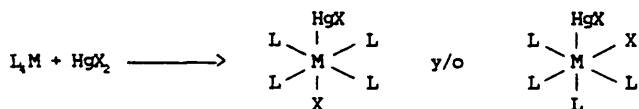
Por tanto, complejos planocuartados monovalentes darían lugar en este caso a la formación de especies pentacoordinadas sin variaciones sustanciales en el estado formal de oxidación del metal.





En relación con este tipo de reacciones es de señalar la formación de las especies de rodio de tipo aducto  $[Rh(X)(CO)]_2 2HgCl_2$  y  $[Rh(Cl)(CO)(L)]HgX_2$  (72, 172) entre otras.

- Si el complejo metálico de transición es menos básico, pero apropiado para la oxidación, se forman productos de adición oxidativa (78 - 80, 173), en los que un entorno tetracoordinado inicial de un átomo central monovalente pasaría a hexacoordinado, y su estado formal de oxidación aumentaría de +1 a +3.



En este caso, las reacciones pueden incluir además procesos de intercambio de ligandos (108, 174) o de eliminación oxidativa (81, 175, 176).

Relacionado con este último tipo de reacciones es de señalar el comportamiento del complejo de Vaska,  $[Ir(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$ , con derivados de mercurio(II). Los productos obtenidos indican la formación de enlaces Ir-Hg, y la consiguiente oxidación del átomo de iridio. Sin embargo, el compuesto análogo de rodio,  $[Rh(Cl)(CO)(PPh_3)_2]$ , no experimenta reacciones similares frente a compuestos de Hg(II), debido probablemente al menor carácter nucleófilo de éste con respecto al complejo de Vaska (20). No obstante, sí se han aislado una serie de compuestos de adición oxidativa con enlace Rh-Hg utilizando sustratos relacionados  $[Rh(Cl)(CO)(PR_3)_2]$  como especies de partida,

en las que los ligandos P-dadores son más básicos y menos voluminosos que la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ , Et,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SPh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{SPh}$ ) (78); o también a partir de complejos con ligandos básicos (N-O) dadores como 2-pyC (79) o moq (22).

Por otra parte, reacciones de  $\text{HgCl}_2$  con complejos binucleares de rodio dan lugar en muchas ocasiones a compuestos con enlace Rh-Hg-Rh (81, 82).

La capacidad aceptora de otras sales mercúricas, del tipo acetato o trifluoroacetato, ha sido poco investigada (177). En particular, se conoce la formación de aductos con trifluoroacetato de mercurio(II) de carbonilocomplejos de manganeso y renio, del tipo  $\text{MCp}(\text{CO})_2\text{L.Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Re}$ ) (84), y se ha comprobado que la estabilidad de dichas especies se ve determinada por las características más o menos básicas de los ligandos L presentes en el compuesto inicial (85).

En lo referente a la química de rodio e iridiocomplejos, el único antecedente conocido es la reacción de adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  a las especies  $[\text{M}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Rh, Ir}$ ) (177). Ello parece indicar una mayor aptitud del grupo trifluoroacetato, con respecto al Cl, para estabilizar especies con enlace Rh-Hg.

Es de interés señalar que los compuestos obtenidos por reacción de complejos básicos de metales de transición con  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ , adicionalmente al sugerido enlace metal-mercurio, pueden presentar diferentes estereoquímicas, en función de la naturaleza de la coordinación del grupo carboxilato como puente, monodentado o bidentado.

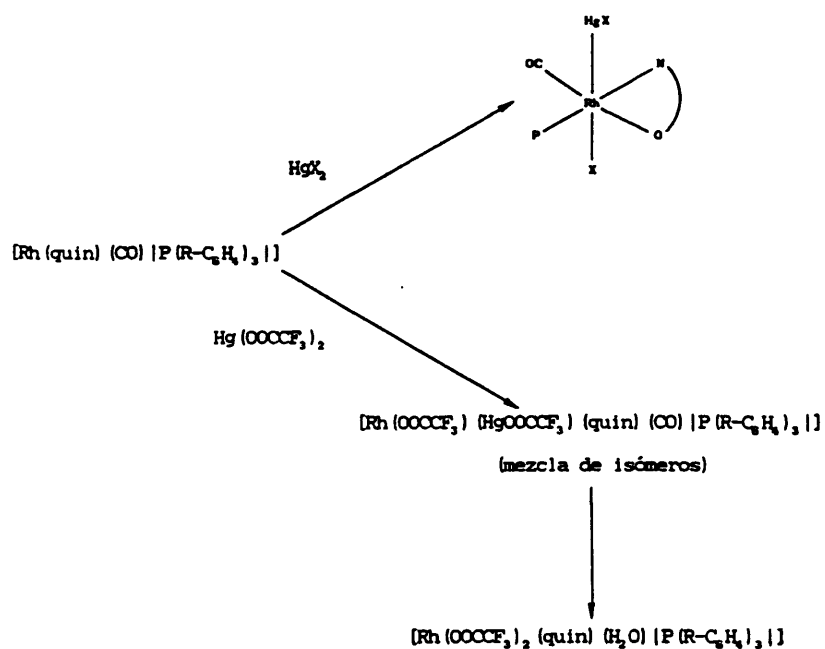
En ausencia de datos estructurales, la espectroscopía IR se ha

utilizado para dilucidar la naturaleza de los grupos carboxilato (178 — 180), fundamentalmente sobre la base de las posiciones de sus vibraciones de tensión.

Dado el creciente interés sobre la investigación de compuestos con enlace metal-metal heteronuclear, hemos considerado oportuno utilizar la capacidad básica de los complejos monocarbonílicos de rodio(I) del tipo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  para formar posibles compuestos con enlace Rh-Hg a través de sus reacciones con derivados de mercurio(II) como ácidos de Lewis.

En el capítulo anterior hemos comprobado que las especies básicas  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  sufren procesos de adición oxidativa en sus reacciones con  $\text{I}_2$  y  $\text{CH}_3\text{I}$ . Por ello es también razonable pensar que dichas especies puedan ser oxidadas con derivados de Hg(II) favoreciendo en todo caso la formación de compuestos con enlace Rh-Hg.

En este capítulo se describen las reacciones de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  frente a  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ) y  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ , y la caracterización de los productos heterometálicos formados. Las reacciones llevadas a cabo se recogen en el esquema VI:



(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

(X = Cl, SCN, CN).

# ESQUEMA VI

## II. 5. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS

$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}] \cdot 2\text{HgCl}_2$ ,

$[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y

$[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ).

La reacción en acetona de los compuestos monocarbonílicos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con  $\text{HgCl}_2$  en proporción molar  $\text{Rh}:\text{Hg}$  1:3, conduce a la formación de los productos formulados como  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}] \cdot 2\text{HgCl}_2$  en base a sus datos analíticos y espectroscópicos. Menores proporciones molares de  $\text{HgCl}_2$  conducen a la formación de mezclas de productos en las que está presente la especie monocarbonílica inicial.

Los derivados  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se obtienen por reacción en acetona de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con el correspondiente pseudohaluro de mercurio en ligero exceso (10%) con respecto a la proporción molar  $\text{Rh}:\text{Hg}$  1:1. Mayores proporciones de  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{SCN}, \text{CN}$ ) dan lugar a la formación de mercurio metálico y de productos de descomposición.

Los nuevos derivados con  $\text{HgCl}_2$  son sólidos microcristalinos de color amarillo-naranja, y naranja o amarillo los productos de reacción con  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  o  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , respectivamente. Todos ellos son no electrolitos en disolución de acetona  $10^{-4}\text{M}$ , y presentan baja solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. Son relativamente estables una vez aislados, si bien en disolución o en suspensión evolucionan con pérdida de  $\text{CO}$  y depósito de  $\text{Hg}$  metálico, dando lugar a mezclas de productos que no han podido ser caracterizados. Esta tendencia a la descomposición se acentúa aún más en los

derivados de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .

Los compuestos se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 23), medida de la conductividad eléctrica, espectroscopía IR y en algunos casos por espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

#### Estudio por espectroscopía IR

Se han registrado los espectros IR en pastilla de KBr, en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , de los nuevos compuestos obtenidos. Los espectros de los derivados  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}] \cdot 2\text{HgCl}_2$  se muestran en las figuras 107, 110, 111 y 112, los de los derivados  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en las figuras 113, 115, 116 y 117, y los de los derivados  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en las figuras 118 - 121. Los valores de las absorciones más características de los ligandos presentes en estas especies así como su asignación están recopilados en la tabla 24.

En la región  $2050 - 2040\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de los derivados de  $\text{HgCl}_2$  se observa una única banda, intensa y aguda, atribuida a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del ligando carbonilo, lo que parece indicar la formación de uno solo de los posibles isómeros.

Los espectros de los derivados de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  presentan en el intervalo  $2160 - 2040\text{ cm}^{-1}$  tres bandas, de las cuales, la que aparece a menor frecuencia ( $2060 - 2040\text{ cm}^{-1}$ ) se ha asignado a la tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del

grupo carbonilo, por analogía con los derivados de  $\text{HgCl}_2$ .

El aumento del valor de la tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , de  $\sim 80 \text{ cm}^{-1}$  para las especies de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y de  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  para los derivados de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , con respecto a la misma vibración de los espectros de los productos de partida, es consistente con un aumento en el estado de oxidación formal del átomo de rodio, de +1 a +3, el cual puede ser parcialmente atribuido a la formación del enlace Rh-Hg (78 - 81). La formación adicional de un enlace Rh-X justificaría el estado de oxidación propuesto. En consecuencia, las reacciones estudiadas pueden incluirse dentro de las ya mencionadas de adición oxidativa.

Los valores de las tensiones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  deducidos de los espectros IR de los derivados de  $\text{HgCl}_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  son análogos a los encontrados para los productos de adición oxidativa de  $\text{CH}_3\text{I}$  a los compuestos monocarbonílicos iniciales (Tabla II). Este hecho permite sugerir una semejanza en la naturaleza de los enlaces formados en ambos tipos de productos de adición oxidativa, por lo que se puede asumir un carácter covalente de los enlaces Rh-HgX (X = Cl, SCN) de los nuevos compuestos. Sin embargo, en los espectros IR de los productos análogos de adición de  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , la tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  aparece a valores semejantes a los encontrados para los diyododerivados, lo que parece estar de acuerdo con la formación de enlaces metal-metal más polarizados.

Por otra parte, cabe señalar que dentro de cada serie no se producen variaciones apreciables del valor de la frecuencia  $\nu(\text{C}=\text{O})$  con el cambio de basicidad de la fosfina. Así pues, el ligando carbonilo no parece ser especialmente receptivo a las modificaciones electrónicas producidas en el centro metálico por la presencia de ligandos de diferente capacidad electrodonante. Es posible sugerir que el enlace metal-metal sea responsable

parcialmente de aceptar estas modificaciones.

Tabla II.- Valores comparativos de las frecuencias  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) para los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{Y})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

X	Y	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$
I	I	2060	1658
I	$\text{CH}_3$	2040	1661
Cl	HgCl	2040	1633
SCN	HgSCN	2040	1662
CN	HgCN	2060	1650
[Rh(quin)(CO){P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> }]		1959	1658

En la región  $2145 - 2106 \text{ cm}^{-1}$  y  $2160 - 2128 \text{ cm}^{-1}$  los espectros de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{X} = \text{SCN}, \text{CN}$ ) presentan una banda intensa con un hombro acusado, asignadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los grupos tiocianato y cianuro respectivamente.

La presencia de dos tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en estos casos se puede justificar en base a la diferente naturaleza de los grupos pseudohaluro enlazados a los átomos de rodio y mercurio (80, 181, 182), consistentemente con la fórmula propuesta,  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .



Los valores a los que aparecen dichas vibraciones difieren notablemente de los que presentan las moléculas  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , 2195 y  $2116 \text{ cm}^{-1}$  para cianuro y tiocianato respectivamente (183).

Por otra parte, en la región de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  de los espectros IR de los derivados de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , la banda que aparece a menor frecuencia ( $2110 - 2106 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha asignado tentativamente a la absorción  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del grupo tiocianato unido a rodio, mientras que la banda a valor más alto ( $2145 - 2135 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha asignado a la tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del grupo  $\text{Rh-Hg-SCN}$ , por comparación con otros ejemplos descritos en la bibliografía para unidades del tipo  $\text{M-Hg-SCN}$  (173, 183). El aumento observado de la tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  del grupo tiocianato con respecto al  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  libre ( $2116 \text{ cm}^{-1}$ ) puede ser atribuido a un cambio en la constante de fuerza del enlace C-N o a la formación de un puente entre dos metales.

No ha sido posible establecer con precisión la naturaleza coordinativa, a través del nitrógeno o del azufre, del grupo tiocianato enlazado al átomo de rodio. Ello se debe a que las frecuencias  $\nu(\text{C-S})$ , que son las más indicativas del modo de enlace (184), no han podido ser asignadas certeramente, dadas las fuertes absorciones de los ligandos fosfina en esta zona ( $900 - 690 \text{ cm}^{-1}$ ). No obstante, datos bibliográficos sugieren que una coordinación vía azufre es la más adecuada a los resultados experimentales (184).

Las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OOC})$  y  $\nu_{\text{ss}}(\text{OOC})$  del grupo carboxilato del ligando 2-quinaldinato en los productos de adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  son asignadas a las bandas de fuerte intensidad que aparecen en los intervalos  $1662 - 1650$  y  $1338 - 1323 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente

(Tabla II), y son concordantes con la coordinación característica (N-O) bidentada del ligando 2-quin al átomo de rodio, de forma análoga a la descrita anteriormente para los productos de partida.

En contraste, las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  para los complejos  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\cdot 2\text{HgCl}_2$  aparecen a frecuencias más bajas ( $1635 - 1628 \text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. IX). Esta modificación puede ser tentativamente explicada sobre la base de la existencia de interacciones inter o intramoleculares a través del oxígeno no coordinado del grupo carboxilato. Dado que las  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  de los derivados de adición oxidativa de  $\text{I}_2$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  no se ven sensiblemente modificadas con respecto a las de los compuestos planocuatros de partida (Tabla II), parece apropiado sugerir que una interacción vía carboxilato con otros centros metálicos puede ser responsable

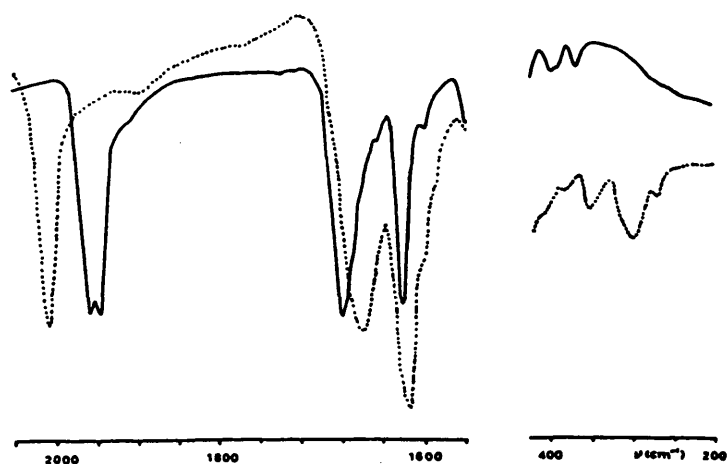


Figura IX.- Comparación de los espectros IR de los compuestos

(—)  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y

(---)  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]\cdot 2\text{HgCl}_2$

de las modificaciones observadas. Dicha interacción, como veremos a continuación, debe tener lugar con las moléculas de haluro de mercurio adicionales.

En la región de bajas frecuencias ( $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ) característica de las vibraciones de tensión metal-halógeno, los compuestos de adición oxidativa de  $\text{HgCl}_2$  muestran gran profusión de bandas, cuya asignación resulta compleja en base a considerar los siguientes puntos:

- Por una parte, los complejos planocuadrados de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , muestran cuatro absorciones en la región de  $355 - 225 \text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a vibraciones de los ligandos 2-quin y fosfina sustituida.

- Por otra parte, la adición de los grupos  $\text{Cl}$  y  $\text{HgCl}$  a los complejos mencionados determinan la presencia de dos nuevos enlaces metal-halógeno:  $\text{Rh}-\text{Cl}$  y  $\text{Hg}-\text{Cl}$ , cuyas frecuencias de tensión, de acuerdo con datos bibliográficos (74, 78, 80) deben aparecer en el intervalo objeto de nuestro estudio.

Todo ello determina una notable complejidad en esta zona, por lo que no es posible establecer asignaciones correctas con total certeza. No obstante, y en función de un estudio comparativo entre los espectros IR de los productos de partida y los de los productos de reacción con diferentes aceptores  $\text{HgX}_2$ , pueden establecerse algunas deducciones de interés.

Para los productos de adición oxidativa de  $\text{HgCl}_2$ , además de las bandas debidas a las comentadas vibraciones de los ligandos fosfina y 2-quin,

se observan tres bandas adicionales a  $\sim 352$ ,  $\sim 302$  y  $\sim 277$   $\text{cm}^{-1}$  (Fig. IX, Tabla 24). La primera de ellas aparece en la zona de la tensión  $\nu(\text{Hg-Cl})$  del  $\text{HgCl}_2$  no coordinado (127), y es atribuida a la presencia de moléculas adicionales de  $\text{HgCl}_2$  en los compuestos, ya sugerida en base a los datos analíticos (Tabla 23).

La presencia de moléculas de  $\text{HgCl}_2$  de red ha sido observada en numerosos ejemplos de la bibliografía (69, 72, 79, 176, 181, 185) y parece conducir a una mayor estabilización de los compuestos (176, 186). Probablemente debido a ello, los productos obtenidos por reacción de las especies planocuatradas de rodio(II) con  $\text{HgCl}_2$  son relativamente más estables que los análogos de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , que no presentan moléculas de pseudohaluro de mercurio de red.

Las bandas que aparecen a  $\sim 302$  y  $\sim 277$   $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Rh-Cl})$  y  $\nu(\text{Hg-Cl})$ . Sin embargo, no existe ningún criterio para establecer sin ambigüedad esta asignación. Esta razón nos impide emplear de forma categórica el criterio de las asignaciones de las frecuencias de tensión metal-halógeno como base para establecer deducciones de carácter estereoquímico.

Hemos asignado tentativamente la banda a  $\sim 277$   $\text{cm}^{-1}$  a la tensión  $\nu(\text{Hg-Cl})$  del grupo  $\text{HgCl}$  unido al átomo de rodio (79). Este valor es más bajo que el encontrado para la tensión  $\nu(\text{Hg-Cl})$  en el  $\text{HgCl}_2$  libre ( $375$   $\text{cm}^{-1}$ ) (127) y en el  $\text{MeHgCl}$  ( $315$   $\text{cm}^{-1}$ ) (187), lo que puede indicar un debilitamiento del enlace  $\text{Hg-Cl}$  como consecuencia de una interacción covalente entre el átomo de mercurio y la especie planocuatrada de partida. Este hecho, junto con el aumento de la frecuencia de la tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , es consistente con la presencia

en estos compuestos de enlace Rh-Hg.

La absorción a  $\sim 302\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado tentativamente a la tensión  $\nu(\text{Rh-Cl})$ . Este valor es concordante con los encontrados para dicha vibración en otros compuestos de rodio(III) (46, 79, 159).

Por otra parte, Jenkins y Shaw han demostrado, en una serie de halocomplejos hexacoordinados de iridio(III), que la tensión  $\nu(\text{Ir-Cl})$  se ve modificada por la variación de la naturaleza del ligando trans al halógeno, siendo prácticamente nula la influencia del ligando en posición cis (188).

Si la asignación tentativa de la tensión  $\nu(\text{Rh-Cl})$  es correcta, su posición permanece prácticamente inalterada en los compuestos de la serie al cambiar el ligando fosfina. Este hecho puede ser consistente con una adición trans de los grupos HgCl y Cl a los productos monocarbonílicos de partida.

Dicha adición trans puede asumirse razonablemente en base a estudios bibliográficos, en los que se muestra que la adición de moléculas voluminosas (Z-X), como haluros de alquilo, de bencilo o de mercurio(II), al complejo planoc cuadrado  $t\text{-}[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  transcurre a través de una adición trans de los grupo Z y X (189).

Por otra parte, y dadas las analogías, tanto en su comportamiento químico como en sus espectros IR, que presentan las especies  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (X = Cl, SCN, CN), asumimos que también en los dos últimos casos los productos se pueden formular como derivados de adición oxidativa de los grupos X y HgX (X = SCN, CN). Así pues, en los tres casos estudiados podemos concluir que la formación de especies hexacoordinadas

de rodio(III) con enlace metal-mercurio transcurre a través de una adición oxidativa, probablemente trans, de  $\text{HgX}_2$  a los compuestos planocuadrados.

La adición oxidativa trans de  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ) a los complejos planocuadrados de partida parece verse confirmada, como veremos en el apartado II.6.1., por los resultados obtenidos del estudio de la correlación entre las tensiones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los espectros IR de los derivados Rh-Hg y la suma de electroafinidades de los grupos X y  $\text{HgX}$  adicionados.

#### Estudio por espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ y $^1\text{H}$

Se ha intentado un estudio por RMN- $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ). Sin embargo, debido a la baja solubilidad de los compuestos, con tiempos de adquisición relativamente bajos (aproximadamente 20 min.) se obtienen espectros de muy baja resolución, y tiempos mayores de adquisición conducen a la descomposición total de las muestras.

Sólo en el caso del derivado más estable,  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]\cdot 2\text{HgCl}_2$ , los espectros en disolución de acetona- $d_6$  han mostrado una resolución relativamente satisfactoria. Así, después de 512 adquisiciones (~12 min.) aparece un doblete de muy débil intensidad a  $\delta$  31.7 ppm. Con objeto de comprobar la presencia de Hg enlazado al átomo de Rh se registró el espectro después de 20816 adquisiciones (~8h). Después de este tiempo el espectro mostró tres señales bien diferenciadas (Fig. X).

La señal a  $\delta$  31.7 ppm, cuyo desplazamiento químico coincide con el de la señal del espectro registrado en 12 minutos, aparece como un doblete ancho por acoplamiento con el átomo de rodio, con una constante de acoplamiento  $^1J(P-Rh)$  de 119.6 Hz, consistente con un estado formal de oxidación +3 del átomo de rodio (118). Dicha señal presenta dos dobletes débiles asociados con el mismo desdoblamiento, los cuales han sido tentativamente asignados a los satélites de  $^{199}Hg$ . El valor del

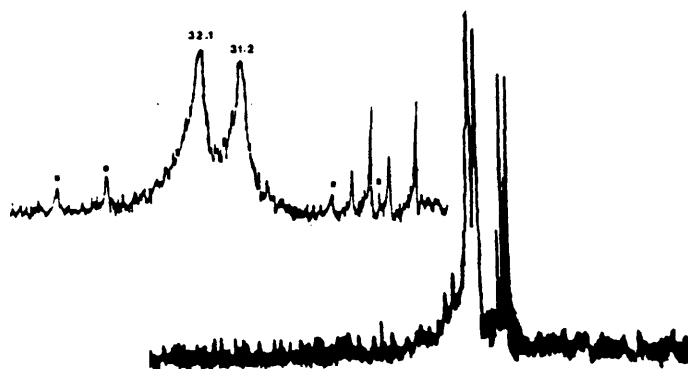


Figura X.- Espectro de RMN- $^{31}P$  del compuesto  $[Rh(Cl)(HgCl)(quin)(CO)P(4-CH_3O-C_6H_4)_3] \cdot 2HgCl_2$  (20016 acumulaciones, 8 h de adquisición).

acoplamiento  $^2J(P-Hg)$  de 359.8 Hz es semejante a los observados por Sanger en los derivados  $[Rh(Cl)_2(HgCl)(CO)(L)_2]$  ( $L = PPh_3, Ph_2PCH_2SPh_2$ ) (78), para los que una disposición trans de los grupos Cl y HgCl ha sido postulada, y considerablemente más bajo que los valores de  $^1J(P-Hg)$  en complejos de

mercurio(II) con fosfinas terciarias (78 y sus referencias). Ambos hechos ratifican nuestra asignación como debida a una constante de acoplamiento fósforo-mercurio a dos enlaces.

Por otra parte, es conocido que en especies con ligandos P-dadores y enlace M-Hg (M = Ir, Rh) el valor de la constante de acoplamiento  $^2J(P-Hg)$  es mucho mayor (superior a 3850 Hz) cuando el ligando P-dador se encuentra en posición trans al átomo de Hg que cuando se encuentra en posición cis (inferior a 400 Hz) (173, 177). En base a estas consideraciones podemos atribuir una distribución cis del ligando triarilfosfina respecto al átomo de mercurio, y consecuentemente una disposición trans de los grupos HgCl y Cl.

Las restantes señales del espectro, que aparecen a  $\delta$  27.8 ppm ( $^1J(P-Rh)$  117.2 Hz) y 28.3 ppm ( $^1J(P-Rh)$  96.4 Hz), no presentan satélites de  $^{199}Hg$ , y aumentan de intensidad con el paso del tiempo. Adicionalmente, después del registro del espectro se detectó una considerable aparición de mercurio metálico en el tubo que contenía la muestra. Estas observaciones permiten sugerir que el complejo evoluciona en disolución, con ruptura del enlace Rh-Hg, para formar nuevas especies de rodio(III).

Los espectros de RMN- $^1H$  en disolución de acetona- $d_6$  de los complejos  $[Rh(Cl)(HgCl)(quin)(CO)[P(4-CH_3O-C_6H_4)_3]] \cdot 2HgCl_2$  y  $[Rh(SCN)(HgSCN)(quin)(CO)[P(4-CH_3O-C_6H_4)_3]]$  fueron registrados con sólo 64 acumulaciones, con objeto de obviar la evolución en disolución de las muestras. Aunque debido a ello la resolución de los espectros fue relativamente baja, se puede observar, además de las señales correspondientes a los protones aromáticos, un único singlete para los protones de los sustituyentes  $CH_3O$  del ligando fosfina, a  $\delta$  3.82 ppm para el derivado de  $HgCl_2$ .



y a  $\delta$  3.80 ppm para el derivado de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (Figs. 108 y 114 respectivamente), lo que parece indicar en cada caso la ausencia de mezclas de compuestos en disoluciones recientemente preparadas.

Del estudio realizado sobre la reactividad de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  frente a  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ) se pueden destacar los siguientes resultados:

- Las reacciones tienen lugar vía adición oxidativa, probablemente trans, de los grupos X y  $\text{HgX}$  a las especies planocuatradas iniciales, lo que da lugar a la formación de nuevos derivados hexacoordinados de rodio(III) con enlace Rh-Hg.
- Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  manifiestan una notable inestabilidad en disolución, evolucionando hacia mezclas de productos carentes de Hg y CO que no han podido ser caracterizados.
- Los derivados de  $\text{HgCl}_2$  son relativamente más estables que los análogos de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  y  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , debido probablemente a la presencia de las dos moléculas de  $\text{HgCl}_2$  de red.

Tabla 23.- Tiempos de reacción y datos analíticos de los compuestos [Rh (X) (HgX) (quin) (CO) (P (R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))<sub>3</sub>]

[X = Cl, SCN, CN; R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl].

Compuesto	tiempo de reacción	Análisis (enc. (calc.))		
		% C	% H	% N
Rh (Cl) (HgCl) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] . 2HgCl <sub>2</sub>	1 h	26.6 (26.2)	2.0 (1.8)	1.04 (0.95)
Rh (Cl) (HgCl) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] . 2HgCl <sub>2</sub>	1.5 h	27.8 (27.1)	1.8 (1.9)	1.09 (0.99)
Rh (Cl) (HgCl) (quin) (CO) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] . 2HgCl <sub>2</sub>	7 h	25.1 (24.3)	1.1 (1.3)	1.09 (0.98)
Rh (Cl) (HgCl) (quin) (CO) (P (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] . 2HgCl <sub>2</sub>	7 h	22.5 (23.5)	1.0 (1.2)	0.82 (0.95)
Rh (SCN) (HgSCN) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	5 m	41.1 (42.0)	2.9 (2.8)	4.5 (4.3)
Rh (SCN) (HgSCN) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	5 m	43.0 (44.2)	2.7 (2.9)	4.6 (4.6)
Rh (SCN) (HgSCN) (quin) (CO) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	5 m	38.6 (39.8)	1.7 (1.9)	5.0 (4.5)
Rh (SCN) (HgSCN) (quin) (CO) (P (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	5 m	36.5 (37.8)	1.4 (1.8)	4.4 (4.3)
Rh (CN) (HgCN) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	15 m	43.9 (45.0)	2.7 (3.0)	4.1 (4.6)
Rh (CN) (HgCN) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	15 m	45.8 (47.5)	3.2 (3.1)	5.1 (4.9)
Rh (CN) (HgCN) (quin) (CO) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	15 m	40.8 (42.7)	2.5 (2.1)	4.4 (4.8)
Rh (CN) (HgCN) (quin) (CO) (P (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )) <sub>3</sub> ] ]	15 m	38.3 (40.4)	1.9 (2.0)	4.3 (4.6)

Table 24.- Datos de los espectros IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ;  
 $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ).

Compuesto	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$	$\nu(\text{Hg}-\text{Cl})$
							(de red)
$\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1.2\text{HgCl}_2$	-----	2040 $\text{m}^{\text{f}}$	1633 $\text{m}^{\text{f}}$	1333 $\text{f}$	300 $\text{d}$	300 $\text{m}$	277 $\text{d}$
$\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1.2\text{HgCl}_2$	-----	2042 $\text{m}^{\text{f}}$	1634 $\text{m}^{\text{f}}$	1336 $\text{f}$	330 $\text{d}$	300 $\text{m}$	275 $\text{h}^{\text{f}}$
$\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1.2\text{HgCl}_2$	-----	2050 $\text{m}^{\text{f}}$	1635 $\text{m}^{\text{f}}$	1335 $\text{f}$	358 $\text{d}$	305 $\text{m}$	278 $\text{h}^{\text{f}}$
$\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1.2\text{HgCl}_2$	-----	2042 $\text{m}^{\text{f}}$	1628 $\text{m}^{\text{f}}$	1333 $\text{f}$	352 $\text{d}$	302 $\text{m}$	276 $\text{h}^{\text{f}}$
$\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2135 $\text{h}, 2108 \text{ m}^{\text{f}}$	2040 $\text{m}^{\text{f}}$	1662 $\text{m}^{\text{f}}$	1323 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2140 $\text{h}, 2110 \text{ m}^{\text{f}}$	2050 $\text{h}^{\text{f}}$	1657 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1338 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2138 $\text{h}, 2108 \text{ m}^{\text{f}}$	2045 $\text{m}^{\text{f}}$	1657 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1332 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2145 $\text{h}, 2110 \text{ m}^{\text{f}}$	2043 $\text{m}^{\text{f}}$	1650 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1332 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2158 $\text{h}, 2130 \text{ f}$	2060 $\text{m}^{\text{f}}$	1650 $\text{f}, \text{a}$	1332 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2160 $\text{h}, 2130 \text{ f}$	2060 $\text{m}^{\text{f}}$	1650 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1335 $\text{m}^{\text{f}}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2160 $\text{h}, 2132 \text{ f}$	2060 $\text{m}^{\text{f}}$	1605 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1337 $\text{f}$	-----	-----	-----
$\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3 \cdot 1$	2160 $\text{h}, 2128 \text{ h}^{\text{f}}$	2060 $\text{f}$	1602 $\text{m}^{\text{f}}, \text{a}$	1336 $\text{f}$	-----	-----	-----

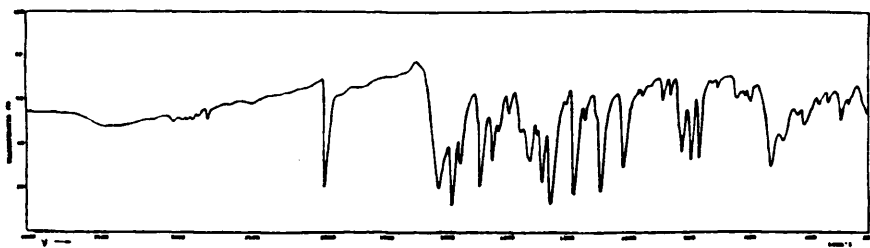


Figura 107.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Cl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2].2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

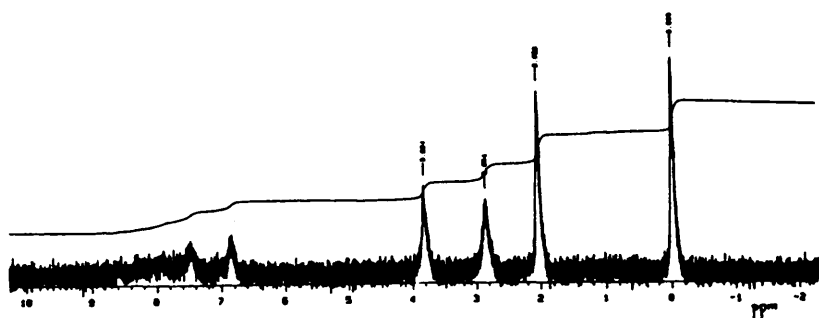


Figura 108.- Espectro de  $\text{RHN-}^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Cl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2].2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .



Figura 109.- Espectro de  $\text{RHN-}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Cl})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_2].2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

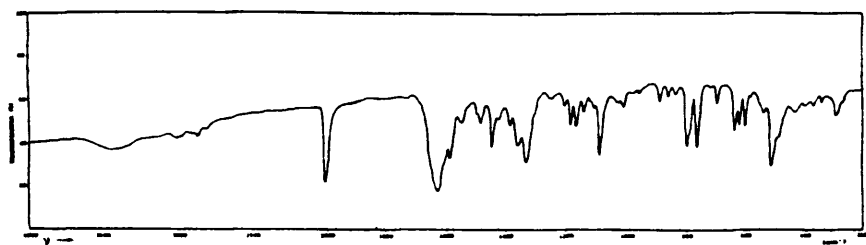


Figura 110.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{MeCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3].2\text{MeCl}_2$ .

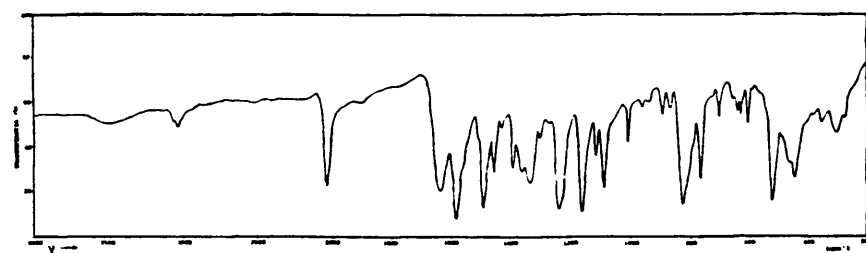


Figura 111.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{MeCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3].2\text{MeCl}_2$ .

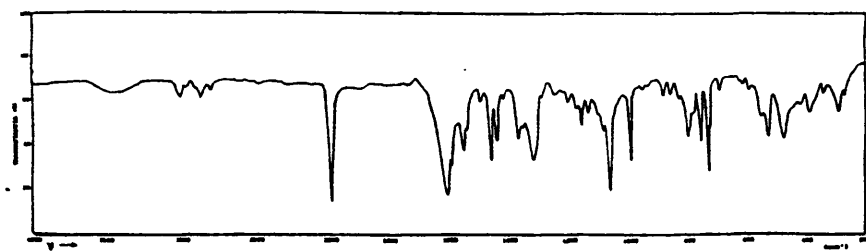


Figura 112.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{MeCl})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3].2\text{MeCl}_2$ .

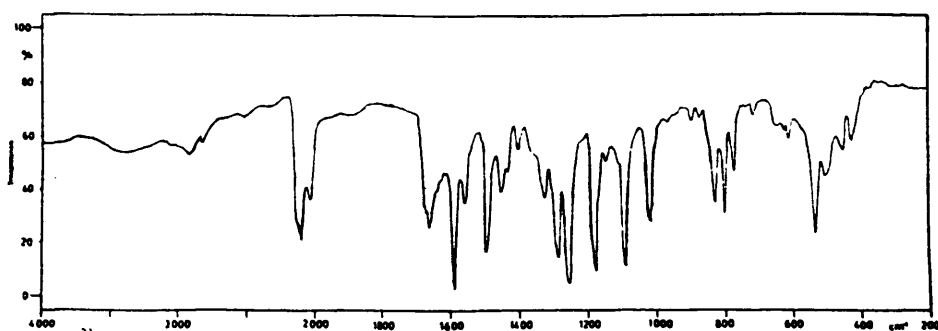


Figura 113.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{SCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

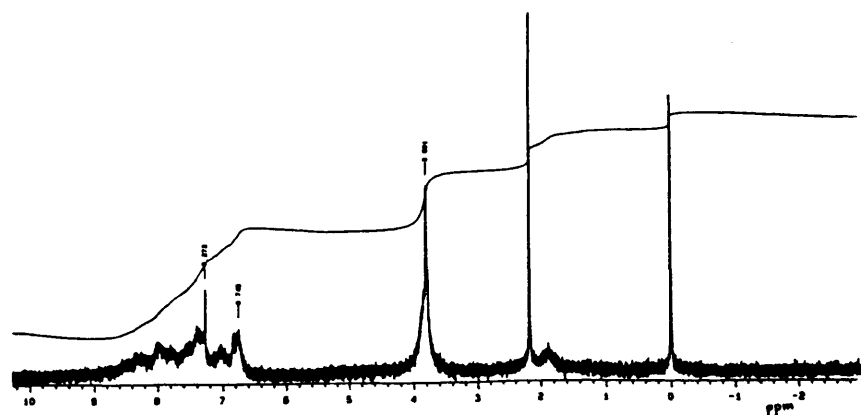


Figura 114.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{SCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

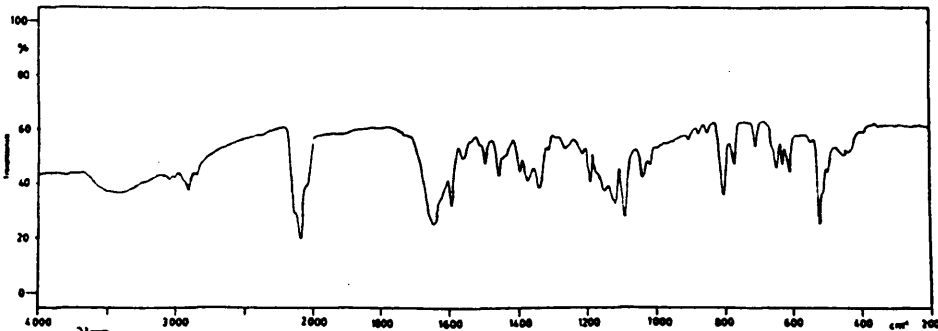


Figura 115.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{SCN})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

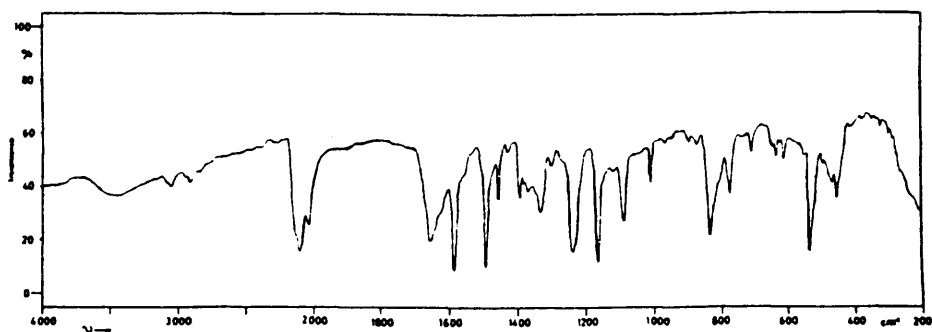


Figura 116.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

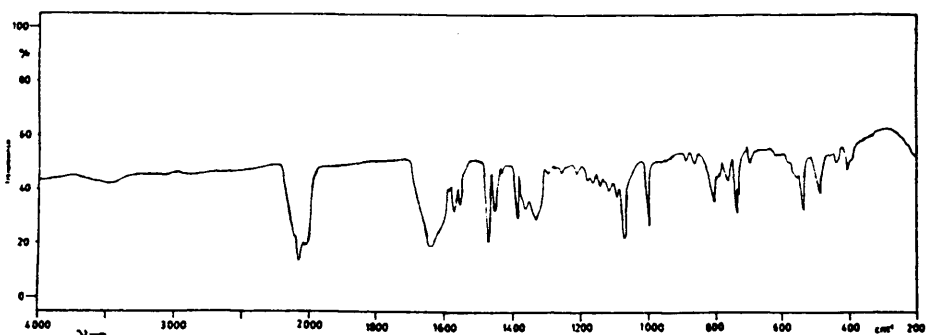


Figura 117.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

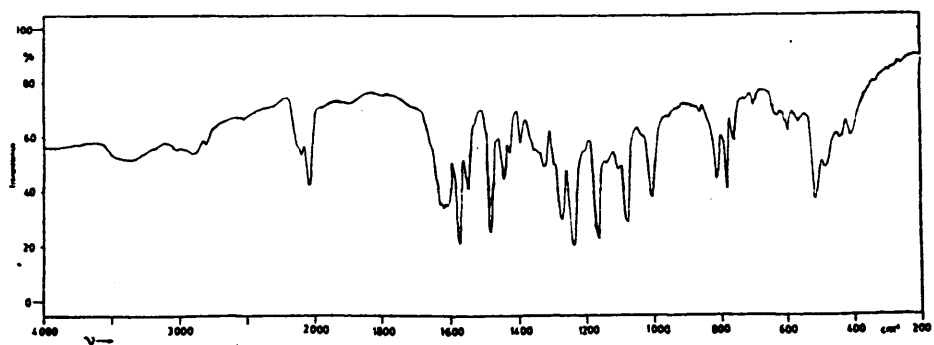


Figura 118.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

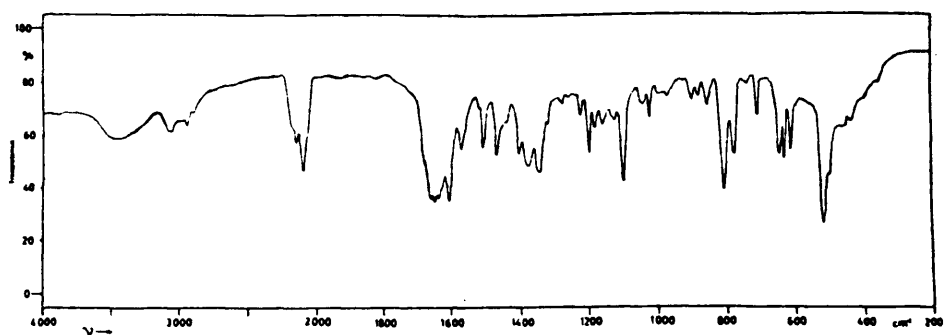


Figura 119.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(\text{4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ .

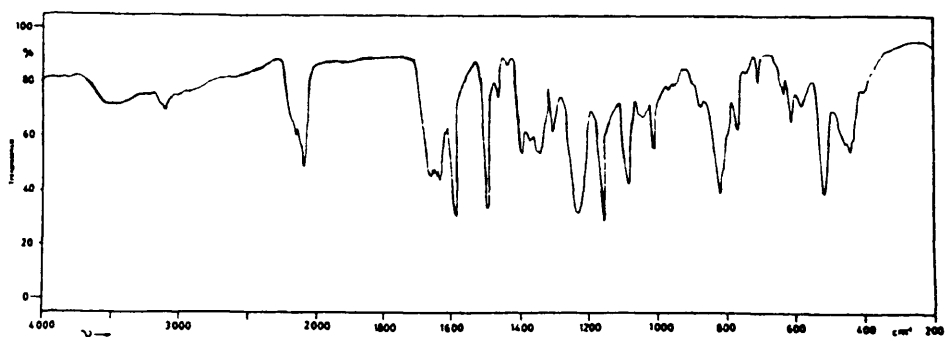


Figura 120.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3$ .

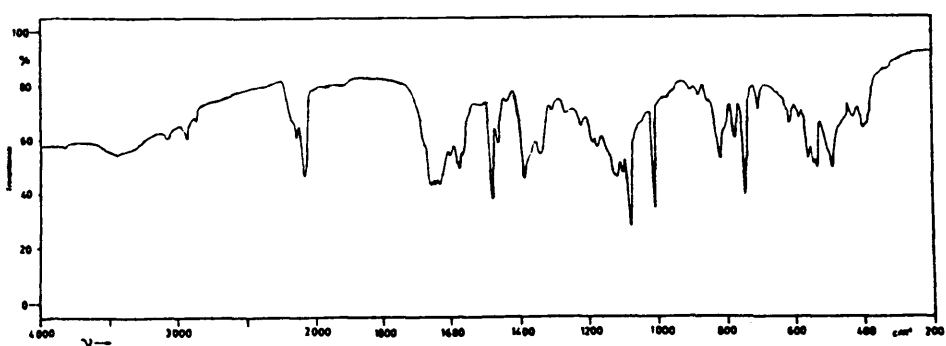
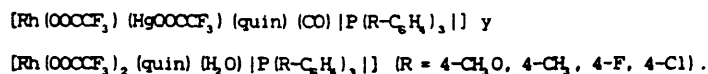


Figura 121.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{CN})(\text{HgCN})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ .



## II. 5. 2. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS



En este apartado se estudian las reacciones de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ ) con trifluoroacetato de mercurio (II).

II. 5. 2. 1. Compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 $(\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}).$

Las reacciones en acetona, a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno de los complejos planocuadrados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ ) con  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  en relación molar 1:2, conducen, con buen rendimiento, a los productos de adición oxidativa formulados como  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Los nuevos compuestos son sólidos de color amarillo, solubles en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y no electrolitos en disolución de acetona  $10^{-3}\text{M}$ . Estas especies son estables en estado sólido, pero en disolución evolucionan, con formación de mercurio metálico, hacia productos decarbonilados que han podido ser caracterizados como  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  han sido caracterizados por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 25), espectroscopia IR y en algunos casos por espectroscopia de RMN de

$^{31}\text{P}$  y  $^1\text{H}$ .

#### Estudio por espectroscopía IR

Los espectros IR de estos derivados, registrados en pastilla de KBr en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , se muestran en las figuras 122, 125, 126 y 127. La tabla 26 recoge las asignaciones de las absorciones más significativas de los mismos, así como los valores de sus frecuencias de vibración.

En la zona  $2060\text{--}2028\text{ cm}^{-1}$  los espectros muestran en todos los casos una banda muy intensa, asignada a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  del ligando carbonilo. La posición de estas bandas, desplazadas  $\sim 70\text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias más altas con respecto a los complejos planocuadrados de partida (Tabla 2), es consistente con un aumento en la coordinación y en el estado formal de oxidación del átomo de rodio (78, 80, 177), como consecuencia de la adición oxidativa del derivado mercuríco.

En el espectro del derivado de  $\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3$ , la banda aguda a  $2042\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , y muestra un hombro muy acusado a  $2060\text{ cm}^{-1}$ . Este hecho puede ser indicativo de la presencia de mezclas de isómeros en el compuesto, sin que ello excluya una explicación alternativa, como pudiera ser efectos de sólido.

La presencia de los ligandos triarilfosfina se aprecia a través de sus absorciones más características, observadas en la región de  $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$  (112).

Por lo que se refiere a los grupos carboxilato, es evidente que

la presencia de ligandos distintos conteniendo dichos grupos, 2-quinaldinato y trifluoroacetato, determina una notable complejidad en la zona característica del espectro.

Para la asignación correcta de las bandas de tensión de los grupos carboxilato se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los modos de vibración del grupo trifluoroacetato parecen virtualmente independientes del metal al que se encuentra coordinado, debido probablemente a la naturaleza del grupo  $\text{CF}_3$ -. Así, la variación de las vibraciones del grupo  $\text{OOC}\text{CF}_3$ , tanto en su posición como en el número de las mismas activas en el infrarrojo, pueden ser atribuidas a su naturaleza coordinativa, monodentada, bidentada o puente (190).

- Las vibraciones más sensibles a los distintos modos de coordinación son las que implican las tensiones asimétrica y simétrica del grupo carboxilato, las cuales aparecen en el intervalo de frecuencias  $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ . Está comúnmente aceptado que la diferencia entre los valores de las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  ( $\Delta\nu$ ) constituye la mejor evidencia del modo de coordinación del grupo carboxilato. Así, mientras los carboxilatos bidentados muestran valores para las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  semejantes a los encontrados para el anión libre, la coordinación monodentada determina un aumento de la frecuencia de vibración  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ , por lo cual las diferencias  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO}) - \nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  son mucho mayores (191).

- En complejos con ligandos carboxilato, los valores de las mencionadas frecuencias son dependientes, además de la naturaleza del metal y de los ligandos en trans, de las características electrónicas del radical

R. En este sentido, el grupo  $\text{CF}_3$  es responsable de unas características peculiares; son por ello notables las diferencias encontradas para los ligandos  $\text{OOCF}_3$  y 2-quinaldinato.

- Para los grupos  $\text{OOCF}_3$ , se ha postulado la existencia de un cierto flujo de electrones entre el flúor y el oxígeno, a través de un sistema p $\pi$ . Esto afecta a los modos de vibración  $\nu(\text{OOD})$  e induce un cierto carácter de doble enlace en la unión C-C (190, 192, 193). Estos efectos son mayores cuando el ligando se coordina de forma bidentada.

- Adicionalmente, los modos de vibración  $\nu(\text{C-F})$  muestran también dependencia de la forma de coordinación. Una coordinación bidentada o iónica implica que dos de los tres modos posibles de coordinación  $\nu(\text{C-F})$  sean degenerados, a causa de una simetría  $\text{C}_2$ . Sin embargo, es de esperar una ruptura de dicha degeneración para una coordinación monodentada, como consecuencia de una disminución de la simetría.

En la tabla III se recogen los valores de las vibraciones más características de los grupos trifluoroacetato en diferentes compuestos en los que actúan como iónicos, bidentados, puente o monodentados.

El conjunto de las consideraciones expuestas han constituido la base de nuestros criterios de asignación. No obstante, es necesario mencionar que factores tales como la existencia de bandas anchas o la complejidad de los espectros, debido a la presencia de grupos carboxilato diferentes, así como de los ligandos triarilfosfina, determinan la aparición de notables dificultades para establecer asignaciones correctas. Las deducciones sobre la forma de coordinación de los ligandos trifluoroacetato se realizan,

fundamentalmente, en base a la posición de las vibraciones más sensibles, como son las dos  $\nu(\text{OCO})$  del grupo carboxilato.

Tabla III.- Valores de las frecuencias de vibración  $\nu(\text{OCO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) según el modo de coordinación del grupo  $\text{OOCF}_3$ .

Compuesto	Naturaleza del grupo $\text{OOCF}_3$	$\nu_{\text{as.}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{s.}}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$	Ref.
$\text{NH}_4(\text{OOCF}_3)$	iónico	1667	1465	202	194
$\text{K}(\text{OOCF}_3)$	iónico	1678	1437	241	194
$[\text{Co}(\text{OOCF}_3)_4]^{2-}$	monodentado	1692	1421	271	194
$\text{Mo}_2(\text{OOCF}_3)_4$	punte	1592, 1572	1459	133, 113	195
$\text{Cr}(\text{OOCF}_3)_3$	bidentado	1610	1490	120	194

Los valores de frecuencias de vibración más características de los ligandos 2-quin y  $\text{OOCF}_3$  en los nuevos complejos se recogen en la tabla 26.

En la región  $1685 - 1634 \text{ cm}^{-1}$ , característica de las tensiones  $\nu_{\text{as.}}(\text{OCO})$  de grupos carboxilato, los espectros muestran una absorción fuerte y ancha, desdoblada en tres componentes. La complejidad de estas bandas es debida a la presencia en los complejos de tres grupos carboxilato de distinta naturaleza: el del trifluoroacetato unido al átomo de mercurio, el del trifluoroacetato enlazado al átomo de rodio, y el grupo carboxilato del

ligando 2-quinaldinato.

Como ya se ha mencionado en el capítulo II.1., para compuestos de rodio(I) que contienen el ligando 2-quin se ha postulado una coordinación bidentada de dicho ligando, vía nitrógeno y uno de los oxígenos del grupo carboxilato. Ello ha sido confirmado para el compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3\}_2]$ , cuya estructura cristalina indica dicha coordinación (33).

La componente central de la zona de tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  de los espectros IR de los derivados de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  aparece a  $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ . Por otra parte, en la región de las tensiones  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  aparece una banda fuerte a  $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$ . Ambas absorciones se muestran en la misma posición que en el caso de los productos de partida,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ .

Como hemos visto en los anteriores productos de adición oxidativa de  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{SCN}, \text{CN}$ ), las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  del ligando 2-quinaldinato no ven modificadas prácticamente sus posiciones con respecto a los complejos planocuatridados de partida (Tabla 2). Estos hechos nos inducen a asignar tentativamente las vibraciones a  $\sim 1660$  y  $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$  a las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$  respectivamente del grupo carboxilato del ligando 2-quin, asumiendo que en los nuevos productos de adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  también se mantiene la coordinación (N-O) bidentada del ligando 2-quinaldinato.

La componente a mayor frecuencia de la región de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  de los espectros IR ( $\sim 1684\text{ cm}^{-1}$ ) ha sido tentativamente asignada a la tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del grupo  $\text{OOCF}_3$  enlazado al mercurio ( $1690\text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ ). Esta banda se encuentra dentro del intervalo característico de grupos  $\text{OOCF}_3$ .

monodentados.

Si las asignaciones anteriores son correctas, la tercera componente de la ancha absorción  $\nu_{as}(\text{OCO})$  se debe asignar tentativamente a la tensión  $\nu_{as}(\text{OCO})$  del grupo  $\text{OOC}\text{CF}_3$  enlazado al átomo de rodio. Su posición, a  $\sim 1638 \text{ cm}^{-1}$ , parece demasiado baja para un trifluoroacetato monodentado, y sugiere una interacción puente (95, 196). Si dicha interacción tuviera lugar entre el oxígeno libre del grupo carboxilato y el mercurio coordinado al rodio, podría ejercer una influencia estabilizadora de la molécula, al establecer un puente o pseudopuente entre dos metales. Ello supondría una adición *cis* de los grupos  $\text{OOC}\text{CF}_3$  y  $\text{HgOOC}\text{CF}_3$  a los complejos planocuadrados de partida (Fig. XI).

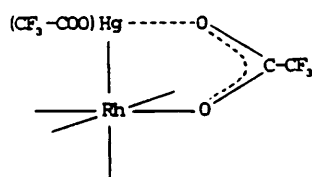


Figura XI.- Posible adición del  $\text{Hg}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$  a los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

Explicaciones alternativas, tales como suponer la existencia de interacciones intermoleculares del tipo  $\text{Rh}-(\text{CF}_3)\text{OCO}\dots\text{Rh}$  podrían justificar también el comportamiento observado.

Por todo ello, en ausencia de datos estructurales, consideramos que no es posible asignar inambiguamente la forma de coordinación de los grupos carboxilato y la naturaleza de las interacciones presentes en los complejos.

En la región  $1184 - 1135 \text{ cm}^{-1}$ , dos bandas anchas y fuertes, cuya forma y posición es análoga a la observada en el  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ , se han asignado a los modos de vibración  $\nu(\text{C-F})$ . Para un grupo  $\text{OOCF}_3$  coordinado de forma bidentada son de esperar dos vibraciones  $\nu(\text{C-F})$ , debido a la degeneración de dos de los tres modos de tensión existentes, de acuerdo con una simetría  $C_2$  (190). En los casos aquí considerados se observan débiles desdoblamientos en la banda que aparece a frecuencias menores, lo que no permite afirmar categóricamente la presencia en los complejos de grupos trifluoroacetato puente.

Las asignaciones de las bandas atribuidas a las tensiones  $\nu(\text{C-C})$  y deformaciones  $\delta(\text{OCO})$  y  $\delta(\text{CF}_3)$  presentan notables dificultades, ya que en la zona característica de las mismas ( $\sim 850$ ,  $730-715$  y  $620-600 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente) los ligandos triarilfosfina muestran también fuertes absorciones. No obstante, en todos los casos aparece una banda fuerte a  $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ , ausente en los espectros de los compuestos de partida, que hemos asignado tentativamente, por analogía con otros trifluoroacetatoderivados (190), a la deformación  $\delta(\text{OCO})$ . Debido a la complejidad de los espectros en estas regiones, no se han establecido consideraciones sobre la naturaleza coordinativa de los grupos  $\text{OOCF}_3$ , en base a los criterios que implican dichas bandas.



Estudio por espectroscopía de RMN de  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  y  $^1\text{H}$

La evolución que los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgOOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  sufren en disolución, de la que hablaremos más adelante, nos ha impedido llevar a cabo un estudio sistemático de todas estas especies por espectroscopía de RMN. Sólo en el caso del derivado con  $\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , se han obtenido buenos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  (Figs. 123 y 124 respectivamente).

Para este complejo,  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgOOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  presentan dos grupos de señales. En el primer caso aparecen dos singletes a  $\delta$  3.79 y 3.76 ppm, asignados a los protones del grupo  $\text{CH}_3\text{O}-$  del ligando fosfina. En el segundo caso (Tabla 27) han sido observados dos dobletes a  $\delta$  31.8 y 29.5 ppm ( $^1J(\text{P}-\text{Rh})$  124.0 y 120.9 Hz respectivamente).

Este comportamiento puede sugerir la presencia de una mezcla de isómeros en disolución para el complejo obtenido.

Los valores de las constantes de acoplamiento  $^1J(\text{P}-\text{Rh})$  son sensiblemente menores que el que presenta el complejo planocuadrado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  de partida (Tabla 3), lo que pone de manifiesto un aumento del estado formal de oxidación del átomo de rodio tras la adición del  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ .

La evolución que experimentan estos derivados en disolución no nos ha permitido la obtención de espectros con un número mayor de 400 acumulaciones; por ello no ha sido posible apreciar la presencia de satélites de  $^{199}\text{Hg}$ .

La formación de dos especies isómeras en la adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  a los compuestos planocuatridos de partida, está en claro contraste con el comportamiento de dichos compuestos frente a  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ), que dan lugar a la formación de especies únicas, probablemente de adición trans.

II. 5. 2. 2. Compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ).

Las disoluciones amarillas en acetona o  $\text{CHCl}_3$  bajo atmósfera de nitrógeno de los productos de adición oxidativa  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , anteriormente estudiados, conducen a la formación gradual de mercurio metálico, y de ellas se obtienen sólidos cristalinos, amarillos, estables al aire y solubles en los disolventes orgánicos habituales.

Estos nuevos compuestos, formulados como  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , han sido caracterizados por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 25), espectroscopía IR, y por espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}$  en los casos posibles. Adicionalmente, se ha resuelto la estructura cristalina de uno de estos derivados ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3$ ), cuyos resultados han permitido confirmar las formulaciones propuestas.

Los espectros IR de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ), tomados en pastilla de KBr en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , se muestran en las figuras 129, 130 y 132 respectivamente (Tabla 26).

En todos los casos aparece a  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  una banda ancha asignada a la tensión  $\nu(\text{O-H})$  de la molécula de agua coordinada. No se observan bandas en la región de tensión carbonílica, por lo que puede deducirse que la eliminación del grupo CO de los productos de partida tiene lugar durante la evolución en disolución.

En la región  $1740 - 1620\text{ cm}^{-1}$  aparecen absorciones intensas y muy anchas. La asignación de estas bandas resulta muy difícil debido a la presencia en el compuesto de tres grupos carboxilato de distinta naturaleza y de la molécula de agua. Es de destacar que las absorciones que aparecen en la zona característica de las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  presentan valores de frecuencia superiores a los observados en los derivados mercurícos. Ello parece indicar la existencia de interacciones adicionales de los oxígenos no coordinados de los grupos carboxilato presentes en los complejos.

Por otra parte, las bandas atribuidas a las vibraciones  $\nu(\text{C-F})$  y  $\delta(\text{OCO})$  de los ligandos trifluoroacetato se muestran en su forma análogas a las de los productos de adición oxidativa de partida, si bien aparecen ligeramente desplazadas hacia frecuencias más altas (Tabla 26).

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ - $(^1\text{H})$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  de los derivados de  $\text{P}(\text{4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3$  (Figs. 128 y 131, Tabla 27), muestran dos dobletes de muy distinta intensidad. Estos datos parecen indicar que los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en disolución presentan dos formas isómeras, siendo una de ellas francamente mayoritaria con respecto a la otra. En todo caso, los valores de las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  de  $\sim 120\text{ Hz}$  confirman la presencia de especies de rodio(III) (118).

Tabla 25.- Rendimiento y datos analíticos de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  [ $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ )] y  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  [ $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ )] y  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  [ $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ )].

Compuesto	Rendimiento (%)	Análisis (enc. (calc.))		
		% C	% H	% N
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{HgOOCCH}_3)(\text{quin})\{\text{CO}\}]\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	80	40.37 (39.98)	2.59 (2.50)	1.33 (1.29)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{HgOOCCH}_3)(\text{quin})\{\text{CO}\}]\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	80	42.80 (41.83)	2.51 (2.61)	1.41 (1.35)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{HgOOCCH}_3)(\text{quin})\{\text{CO}\}]\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	75	38.27 (37.90)	2.07 (1.72)	1.39 (1.34)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{HgOOCCH}_3)(\text{quin})\{\text{CO}\}]\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	65	37.20 (36.19)	1.66 (1.64)	1.31 (1.28)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	30	48.50 (48.26)	3.45 (3.33)	1.65 (1.61)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	25	51.25 (51.08)	3.59 (3.52)	1.69 (1.70)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	25	45.89 (46.02)	2.45 (2.39)	1.71 (1.67)
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})\{\text{H}_2\text{O}\}]\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ [I]	30	43.10 (43.44)	2.29 (2.26)	1.60 (1.58)

Tabla 26.- Datos de los espectros IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{OOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ y } [\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ (R = 4-CH}_3\text{O, 4-CH}_3\text{, 4-F, 4-Cl)}$ .

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{si,m}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{C-F})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu(\text{O-H})$
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{OOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	2028 m	1684 h, 1660 m, 1640 h	1358 m, 1325 f	1178 m, 1140 f	718 f	---
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{OOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	2034 m	1683 h, 1660 m, 1638 h	1370 m, 1320 f	1182 m, 1130 f	720 f	---
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{OOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	2060 h 2042 m	1685 h, 1658 m, 1638 h	1360 m, 1320 f	1183 m, 1138 m	720 m	---
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{H}_2\text{OOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	2040 m	1685 h, 1662 m, 1634 h	1360 m, 1322 f	1184 m, 1140 f	720 f	---
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	---	1740 - 1630 m, s	1405f, 1370f, 1347f	1185 m, 1145 f	725 f	3300 f, s
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	---	1740 - 1625 m, s	1405f, 1360f, 1333f	1180 m, 1142 f	725 f	3360 f
$[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3] \text{ I}$	---	1740 - 1620 m, s	1400f, 1365f, 1340f	1180 m, 1145 f	728 m	3300 f, s

m: muy fuerte; f: fuerte; m: media; h: fuerte; s: ancho.

Tabla 27.- Datos de los espectros de RMN-<sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H de los compuestos[Rh(OOCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(HgOOCCF<sub>3</sub>)(quin)(CO)]P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] y[Rh(OOCCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(quin)(H<sub>2</sub>O)]P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-F).

Compuesto*	δ (ppm)	<sup>1</sup> J (Rh-P) (Hz)
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HgOOCCF <sub>3</sub> )(quin)(CO)]P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	31.8 d	124.0
	29.5 d	120.9
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (quin)(H <sub>2</sub> O)]P(4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	29.7 d	119.6
	27.9 d *	116.6
[Rh(OOCCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (quin)(H <sub>2</sub> O)]P(4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	29.6 d	124.5
	29.2 d *	121.6

\*: Disolvente, CDCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) como referencia externa.

\*: señal de intensidad débil.

ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

---

Con objeto de caracterizar más adecuadamente los nuevos quinaldinatocomplejos de rodio (III) se ha determinado la estructura cristalina de uno de estos derivados,  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

La geometría de la molécula se presenta en la figura XII; en ella se han omitido los anillos fenilo del ligando fosfina con objeto de poder observar la esfera de coordinación del átomo de rodio con mayor claridad. La tabla IV recoge los datos cristalográficos para este compuesto, y la tabla V muestra los ángulos y distancias de enlace principales.

La coordinación en torno al átomo de rodio es octaédrica distorsionada, con las posiciones ecuatoriales ocupadas por el ligando quinaldinato (N-O) bidentado y los dos ligandos  $\text{OCCF}_3$  monodentados. Una posición apical es ocupada por el ligando  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ , y en la otra se sitúa una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , coordinada como sexto ligando.

El hecho de que el ligando 2-quinaldinato en esta especie se comporte como quelato (N-O) dador, a pesar de la reestructuración que sufren los compuestos iniciales de adición oxidativa para dar lugar a estos compuestos mononucleares, puede confirmar la hipótesis mantenida a lo largo de todo este trabajo en cuanto a su naturaleza (N-O) coordinativa en todos los compuestos estudiados.

Las distancias  $\text{Rh-O}_1$  y  $\text{Rh-O}_2$  son muy similares, lo que parece indicar que las influencias trans de los átomos de nitrógeno y oxígeno enlazados al rodio, del ligando 2-quinaldinato, son equivalentes.

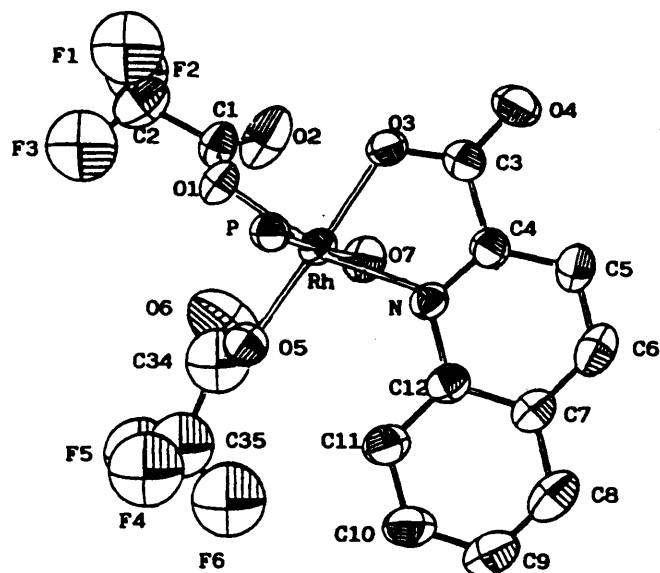
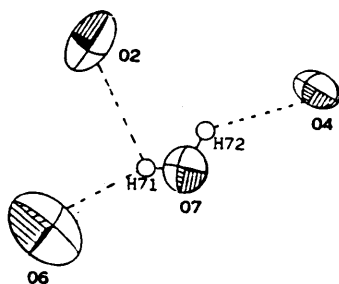


Figura XII.- Estructura cristalina de la molécula  $[Rh(OOCCF_3)_2(quin)(H_2O)]P(4-CH_3-C_6H_4)_3^+$ .

El átomo de oxígeno  $O_7$  de la molécula de agua coordinada está simultáneamente enlazado al átomo de oxígeno  $O_4$  no enlazado al rodio del ligando 2-quin de la molécula vecina más cercana, a través de un enlace de hidrógeno intermolecular; y con los dos átomos de oxígeno no coordinados al átomo central,  $O_2$  y  $O_6$ , de los dos ligandos trifluoroacetato, a través de un enlace de hidrógeno intramolecular asimétricamente bifurcado (Figura XIII).



La existencia de interacciones inter e intramoleculares a través de los átomos de oxígeno no coordinados de los grupos carboxilato confirma las deducciones realizadas en el estudio de estas especies por espectroscopia IR.



Distancias (Å) y ángulos de enlace (°):

O7 - H71	0.707 (123)	O6 - H71	2.081 (135)
O7 - H72	0.747 (120)	O4 - H72	2.134 (216)
O2 - H71	2.413 (118)		
H71 - O7 - H72	116.1 (13.5)		

Figura XIII.- Características geométricas de los enlaces de hidrógeno del compuesto

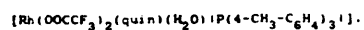
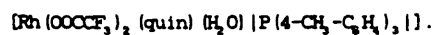


Tabla IV.- Datos cristalográficos del compuesto




---

Fórmula	$\text{RhC}_{35}\text{F}_6\text{H}_{29}\text{NO}_7\text{P}$
Sistema	monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
a (Å)	10.629 (3)
b (Å)	17.152 (4)
c (Å)	19.549 (4)
$\beta$ (°)	98.93
V (Å <sup>3</sup> )	3520 (1)
Z	4
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.55
temp. (°C)	22
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	6.08
Dimens. cristal (mm)	0.2 x 0.2 x 0.3
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
Radiación	grafito-monocrom. Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å)
Reflexiones observadas	8639

---

Tabla V.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) del compuesto  
 $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{I}$ .

Rh - P	2.277 (2)	O6 - C34	1.224 (16)	C4 - C5	1.393 (13)
Rh - N	2.060 (7)	N - C4	1.320 (11)	C5 - C6	1.373 (17)
Rh - O1	2.039 (6)	N - C12	1.385 (11)	C6 - C7	1.392 (15)
Rh - O3	1.996 (6)	F1 - C2	1.260 (11)	C7 - C8	1.405 (16)
Rh - O5	2.044 (7)	F2 - C2	1.285 (13)	C7 - C12	1.432 (14)
Rh - O7	2.171 (7)	F3 - C2	1.283 (14)	C8 - C9	1.355 (17)
O1 - C1	1.257 (12)	F4 - C35	1.327 (0)	C9 - C10	1.384 (18)
O2 - C1	1.199 (13)	F5 - C35	1.270 (0)	C10 - C11	1.368 (15)
O3 - C3	1.284 (11)	F6 - C35	1.244 (0)	C11 - C12	1.401 (14)
O4 - C3	1.217 (11)	C1 - C2	1.537 (17)	C34 - C35	1.563 (12)
O5 - C34	1.244 (13)	C3 - C4	1.152 (13)		
P - Rh - N	94.2 (2)	F2 - C2 - C1	114.4 (9)		
P - Rh - O1	88.5 (2)	F2 - C2 - F3	107.1 (9)		
P - Rh - O3	88.5 (2)	F3 - C2 - C1	112.1 (1.0)		
P - Rh - O5	92.4 (2)	O3 - C3 - O4	124.1 (9)		
P - Rh - O7	177.3 (2)	O3 - C3 - C4	115.0 (8)		
N - Rh - O1	173.3 (3)	O4 - C3 - C4	121.0 (8)		
N - Rh - O3	81.1 (3)	N - C4 - C3	115.9 (8)		
N - Rh - O5	100.4 (3)	N - C4 - C5	125.4 (8)		
N - Rh - O7	83.2 (3)	C3 - C4 - C5	118.8 (8)		
O1 - Rh - O3	92.8 (3)	C4 - C5 - C6	116.6 (9)		
O1 - Rh - O5	85.6 (3)	C5 - C6 - C7	121.6 (1.0)		
O1 - Rh - O7	94.1 (3)	C6 - C7 - C8	122.7 (1.0)		
O3 - Rh - O5	178.1 (3)	C6 - C7 - C12	117.7 (9)		
O3 - Rh - O7	90.3 (3)	C8 - C7 - C12	119.5 (9)		
O5 - Rh - O7	88.9 (3)	C7 - C8 - C9	120.7 (1.1)		
Rh - N - C4	111.3 (6)	C8 - C9 - C10	120.4 (1.1)		
Rh - N - C12	130.0 (6)	C9 - C10 - C11	122.7 (1.2)		
C4 - N - C12	118.2 (8)	C10 - C11 - C12	119.4 (1.0)		
Rh - O1 - C1	124.8 (6)	O5 - C34 - O6	128 (1.2)		
Rh - O3 - C3	115.6 (6)	O5 - C34 - C35	128.9 (1.2)		
Rh - O5 - C34	125.1 (7)	O6 - C34 - C35	117.6 (1.0)		
O1 - C1 - O2	131.0 (1.0)	C34 - C35 - F4	112.1 (4)		
O1 - C1 - C2	112.0 (9)	C34 - C35 - F5	113.3 (4)		
O2 - C1 - C2	117.0 (1.0)	C34 - C35 - F6	115.5 (5)		
F1 - C2 - C1	112.8 (9)	F4 - C35 - F5	115.1 (0)		
F1 - C2 - F2	107.2 (9)	F4 - C35 - F6	96.8 (0)		
F1 - C2 - F3	102.4 (9)	F5 - C35 - F6	102.6 (0)		

En base a los anteriores resultados parece que en la evolución en disolución de los productos iniciales con enlace Rh-Hg, el grupo enlazado al mercurio migra a la esfera de coordinación del átomo de rodio de los complejos decarbonilados. Estos hechos deben suponer una reorganización de la disposición de los ligandos en torno al átomo central. La posición apical del ligando fosfina, y las posiciones ecuatoriales y contiguas de los dos ligandos  $\text{OOCF}_3$ , parecen corresponder a un mínimo de energía estérica, lo cual ha sido también propuesto para el complejo de iridio(III)  $[\text{Ir}(\text{OOCF}_3)_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$  (197). En función de estas consideraciones no es posible establecer con certeza la disposición geométrica de los ligandos fosfina y trifluoroacetato de los compuestos iniciales de adición oxidativa, ya que la obtención de derivados cis-trifluoroacetato no es excluyente de una disposición original trans de los grupos  $\text{OOCF}_3$  y  $\text{HgOOCF}_3$ .

Cabe destacar que las disoluciones en disolventes secos de los trifluoroacetatoderivados Rh-Hg no han dado lugar a la formación de productos definidos. Este hecho nos induce a pensar que los enlaces de hidrógeno que establece la molécula de agua coordinada, son los responsables del empaquetamiento cristalino de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ .

De los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de las especies planocuatras monocarbonílicas con  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ , se pueden destacar los siguientes puntos:

- Se han obtenido en todos los casos nuevos productos con enlace Rh-Hg, con el consiguiente aumento en el número de coordinación y en el estado formal de oxidación sobre el átomo de rodio respecto a las especies iniciales.

- Adicionalmente a la formación de los enlaces  $\text{Rh-OOCF}_3$  y  $\text{Rh-HgOOCF}_3$ , deben existir interacciones entre átomos metálicos a través del oxígeno no coordinado del grupo trifluoroacetato.
- Los productos de adición oxidativa obtenidos se presentan en dos formas isómeras, bien como mezclas de productos de adición cis y trans, o como isómeros de adición cis.
- Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  evolucionan en disolución, con pérdida de mercurio y CO, hacia las nuevas especies  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .
- La resolución de la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  muestra la coordinación (N-O) bidentada del ligando 2-quinaldinato y la disposición cis de los dos ligandos trifluoroacetato entre sí.
- La molécula de agua coordinada, que ocupa una de las posiciones axiales, da origen a interacciones inter e intramoleculares vía enlaces de hidrógeno, que justifican la estabilización de estas especies de rodio(III) en estado sólido.

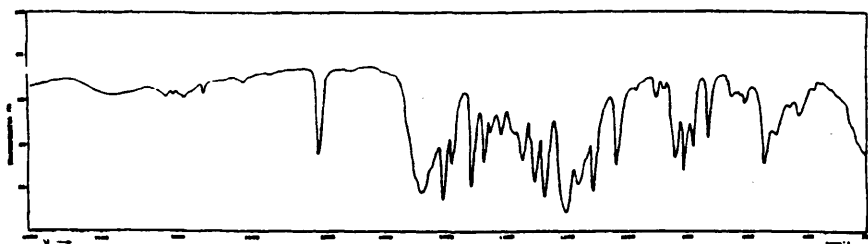


Figura 132.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

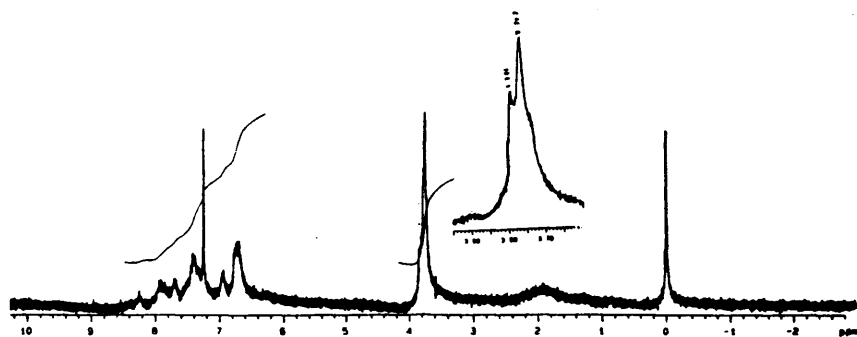


Figura 123.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

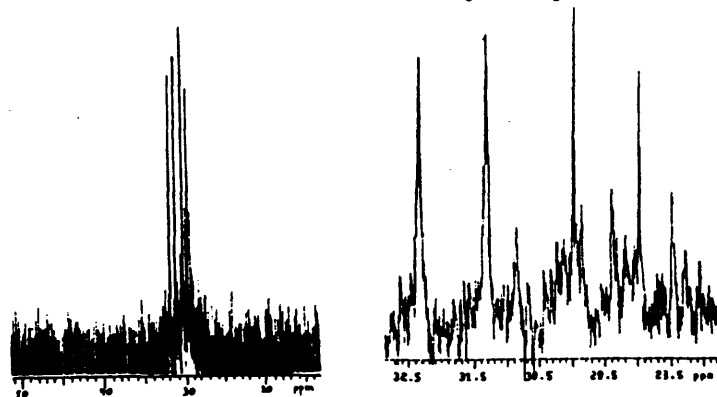


Figura 124.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

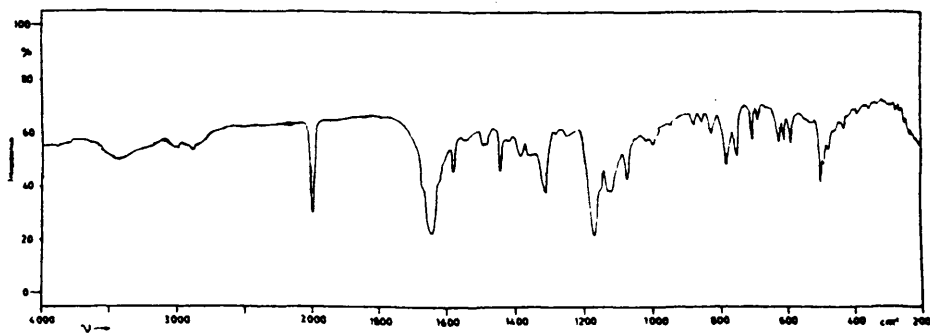


Figura 125.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

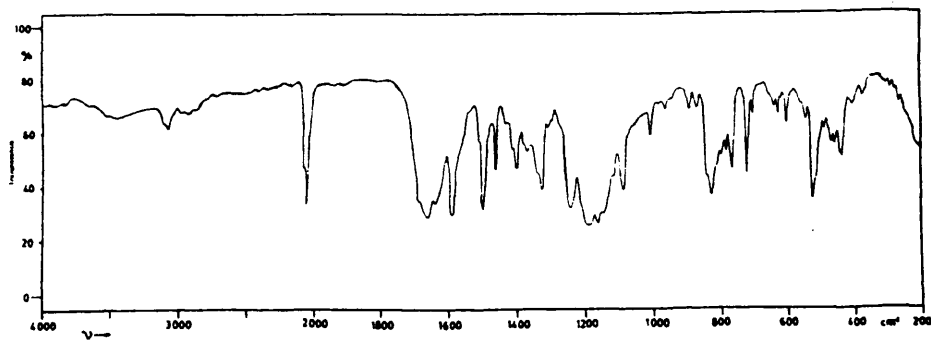


Figura 126.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

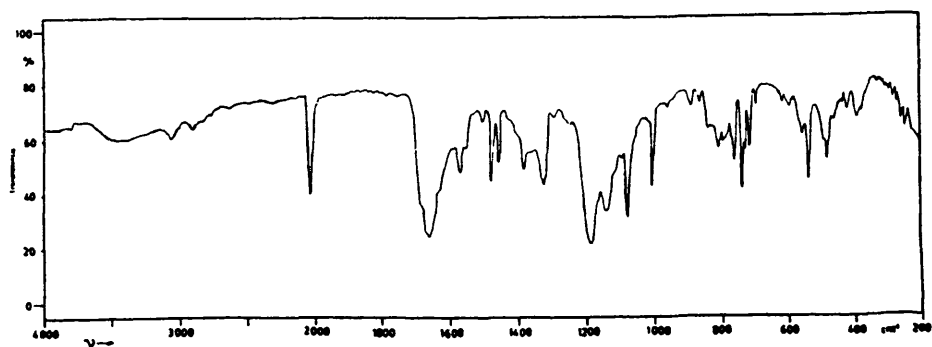


Figura 127.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{OOCCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

Ref.: 40.8 ppm

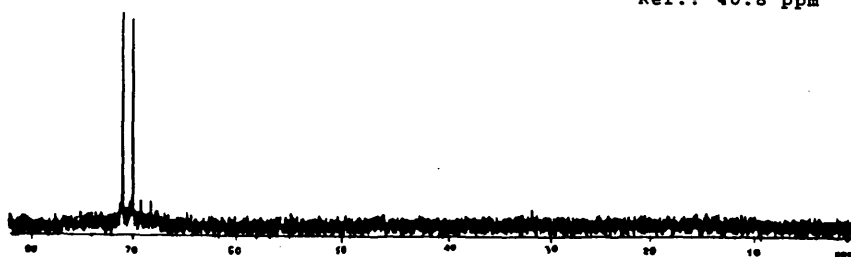


Figura 128.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

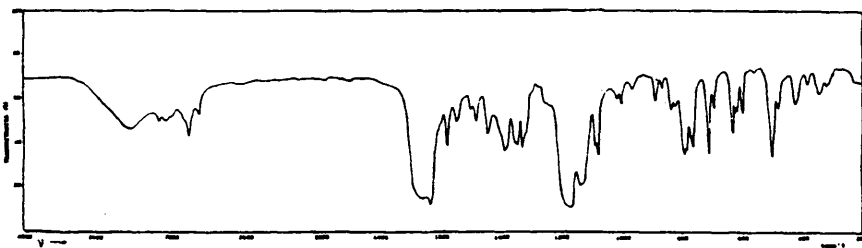


Figura 129.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

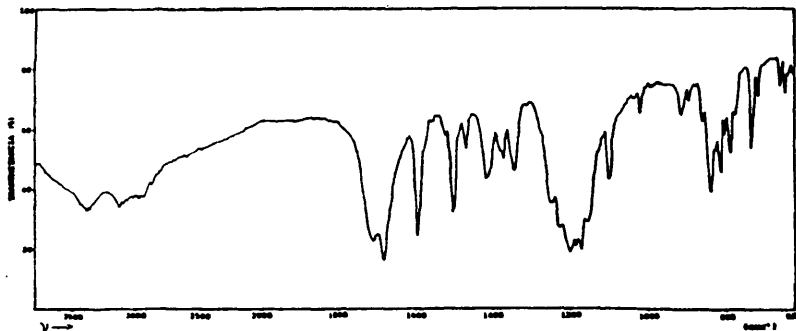


Figura 130.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\text{IP}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .



Ref.: 61.2 ppm

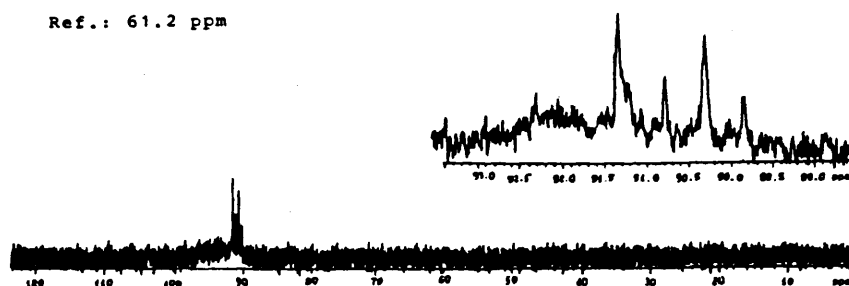


Figura 131.- Espectro de  $\text{RfH-}^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})(\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

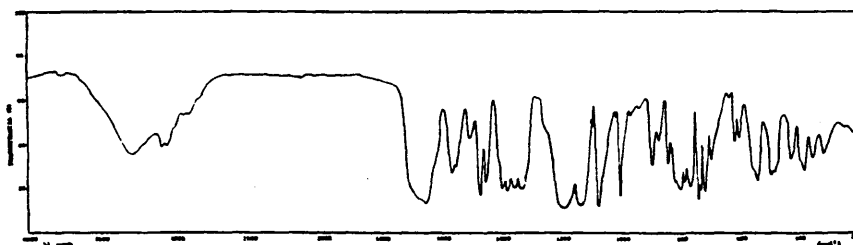


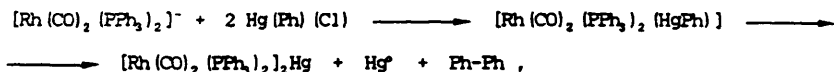
Figura 132.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})(\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3)]$ .

II. 6. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl) CON  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$  Y  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCCH}_3)$ .

Las reacciones de complejos básicos de rodio(I) con organometálicos  $\text{Hg}(\text{R})(\text{X})$  (R = alquilo, arilo) han sido poco estudiadas, debido probablemente a la menor actividad química que presentan estas especies respecto a otros derivados de mercurio del tipo  $\text{HgX}_2$ .

Los datos recogidos en la bibliografía sobre estas reacciones sugieren una ruptura del enlace Hg-C del organomercurial para formar derivados con enlace Rh-Hg-X (87).

Por el contrario, son muy pocos los compuestos conocidos que implican enlaces Rh-Hg-R, y en los casos observados proceden de reacciones de metátesis, como las descritas por Intille y col. (86). Las reacciones comentadas transcurren según se describe a continuación,



e indican que los compuestos con enlace Rh-HgPh son especies intermedias, las cuales sólo han podido ser aisladas en determinadas condiciones experimentales (198). Dichas especies evolucionan hacia productos de simetrización, hecho comúnmente encontrado en este tipo de derivados de mercurio (199).

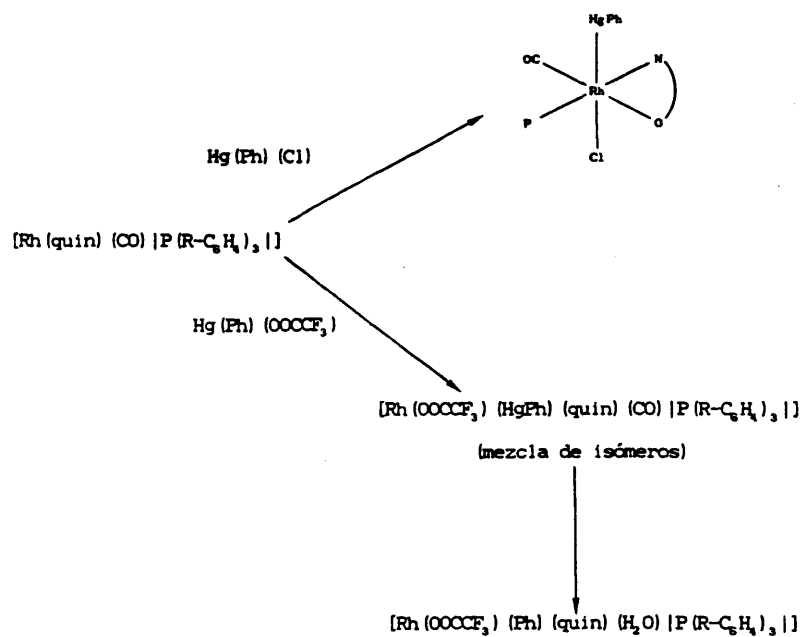
En el capítulo anterior hemos estudiado las reacciones de los quinaldinatocomplejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  frente a derivados mercurícos

$\text{HgX}_2$ , que dan lugar fácilmente a la formación de compuestos con enlace Rh-Hg.

Ante la posibilidad de formación de nuevas especies con enlace Rh-Hg-R se investigan aquí las reacciones de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con derivados del tipo  $\text{Hg}(\text{R})(\text{X})$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{OOCF}_3$ ).

Por otra parte, también se ha comentado en el capítulo anterior la evolución que experimentan los complejos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en disolución; dicha transformación conlleva la ruptura del enlace Rh-Hg, y las nuevas especies formadas mantienen los dos grupos trifluoroacetato del derivado  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  coordinados al átomo de rodio. Sobre estas bases, es posible postular que la adición de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{X})$  a los complejos planocuadrados de partida dé origen a potenciales compuestos organometálicos con enlace  $\sigma\text{-Rh-Ph}$  a través de intermedios con enlace Rh-HgPh.

Las reacciones llevadas a cabo se recogen en el esquema VII:



(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

ESQUEMA VII

II. 6. 1. ESTUDIO DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ ,  
 $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  
 $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 $(\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl})$ .

La reacción en etanol absoluto a reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}$ ) con  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$ , en proporción molar  $\text{Rh}:\text{Hg}$  1:1.5, conduce a la formación de los compuestos formulados como  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en base a sus datos analíticos y espectroscópicos.

Las nuevas especies son de color amarillo, solubles en disolventes orgánicos polares, no electrolitos en disolución de acetona y relativamente estables en estado sólido. Sin embargo, en disolución evolucionan rápidamente con deposición de  $\text{Hg}^0$ .

No ha sido posible aislar el derivado  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en suficiente grado de pureza, ya que tiempos cortos de reacción o relaciones molares  $\text{Rh}:\text{Hg} < 1:1.5$  conducen a mezclas de productos de adición oxidativa y compuesto de partida; mayores proporciones molares  $\text{Rh}:\text{Hg}$  o tiempos de reacción superiores dan lugar a productos de descomposición. Este comportamiento puede ser justificado en base a la menor basicidad de la especie monocarbonílica inicial,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , debido a la presencia del ligando  $\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ .

Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 $(\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl})$  se han obtenido por tratamiento bajo atmósfera

de nitrógeno de suspensiones o disoluciones en acetona de las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  con  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)_2$ , con relaciones molares Rh:Hg y tiempos de reacción variables (Tabla 28) en función de la naturaleza del ligando fosfina presente en el producto de partida utilizado.

Las nuevas especies aisladas son de color amarillo, solubles en disolventes orgánicos polares y no electrolitos en disolución de acetona. Son estables al aire en estado sólido, si bien en disolución de acetona o  $\text{CHCl}_3$  evolucionan con pérdida de CO y deposición de mercurio metálico.

Todos los productos aislados se han caracterizado por análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (Tabla 28), espectroscopia IR, y en algunos casos por espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ .

#### Estudio por espectroscopia IR

Se han registrado los espectros IR en pastilla de KBr, en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , de los derivados  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (Figs. 133, 136 y 137) y  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (Figs. 138, 142, 143 y 144). Los valores de las frecuencias de las absorciones más características de los ligandos presentes se recogen en la tabla 29.

Los derivados de adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$  muestran en todos los casos en la región  $2060 - 2050\text{ cm}^{-1}$  una única banda intensa, asignada a la tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del ligando carbonilo. El desplazamiento de  $90\text{ cm}^{-1}$  hacia frecuencias mayores con respecto al valor que presentan las tensiones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en los compuestos planocuatros de partida, es concordante con un aumento en

el estado formal de oxidación del átomo de rodio, por efecto de la adición oxidativa del derivado organomercurial a las especies iniciales de rodio(I). Los valores de dichas frecuencias de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  se encuentran en el mismo intervalo que los observados en los productos de adición oxidativa de  $\text{CH}_3\text{I}$  a los complejos monocarbonílicos de partida, para los que se había postulado una adición trans.

Según Vaska (38), la adición cis de moléculas X-Y supone sólo la ruptura parcial del enlace X-Y, mientras que una adición trans supone una total ruptura. Así, los complejos  $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{X})(\text{Y})(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$  presentan una correlación lineal entre los valores de las tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  y la suma de las electroafinidades de los grupos X e Y procedentes de una adición trans de moléculas X-Y (200). Esta situación no se da cuando la adición es cis, lo cual es coherente con el diferente comportamiento de las moléculas X-Y en función de su adición.

La relación lineal obtenida en la representación gráfica de las  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  y la suma de las electroafinidades de los grupos adicionados en los complejos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgY})(\text{py})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  (X = Y = Cl, Br, I, SCN, CN; X = Cl, Y = Ph, Et) permitió atribuir en estos casos una adición trans de los grupos X y HgY (79, 106).

Con objeto de comprobar la naturaleza de la adición en los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{Y})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  (X = Y = I; X = I, Y =  $\text{CH}_3$ ; X = Cl, Y = HgCl; X = CN, Y = HgCN; X = SCN, Y = HgSCN) descritos anteriormente, se ha llevado a cabo una representación paralela a la antes mencionada, que se recoge en la figura XIV para el caso particular de los complejos con el ligando  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ . Para los complejos análogos en los que varía el

ligando triarilfosfina se ha observado un comportamiento semejante, razón por la cual se omiten dichas representaciones.

En la tabla VI se dan los valores de las frecuencias de las tensiones  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de los productos de adición oxidativa del compuesto  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , así como la suma de electroafinidades de las unidades X e Y adicionadas al complejo inicial.

Tabla VI.- Valores de las frecuencias  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  y de las electroafinidades de los grupos X e Y de los compuestos de adición oxidativa  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{Y})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

X-Y	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	X	E.A. <sup>a</sup>	Y	E.A. <sup>a</sup>	$\Sigma$ E.A. (eV.)
$\text{CH}_3\text{I}$	2045	I	3.06	$\text{CH}_3$	1.13	4.19
$\text{I}_2$	2065	I	3.06	I	3.06	6.12
$\text{HgCl}_2$	2042	Cl	3.61	$\text{HgCl}$	(-0.34) <sup>b</sup>	3.27
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	2050	SCN	2.17	$\text{HgSCN}$	(2.03) <sup>b</sup>	4.20
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	2060	CN	2.56	$\text{HgCN}$	(1.91) <sup>b</sup>	4.47
$\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$	2055	Cl	3.61	$\text{HgPh}$	(1.40) <sup>b</sup>	5.01
		Ph	2.21	$\text{HgCl}$	(-0.34) <sup>b</sup>	1.87

a: electroafinidades tomadas, salvo indicación en contra, de "Handbook of Chemistry and Physics", 50 Ed., C.R.C., Cleveland, 1970, p. E-73.

b: Valores entre paréntesis tomados de las referencias 79 y 106.



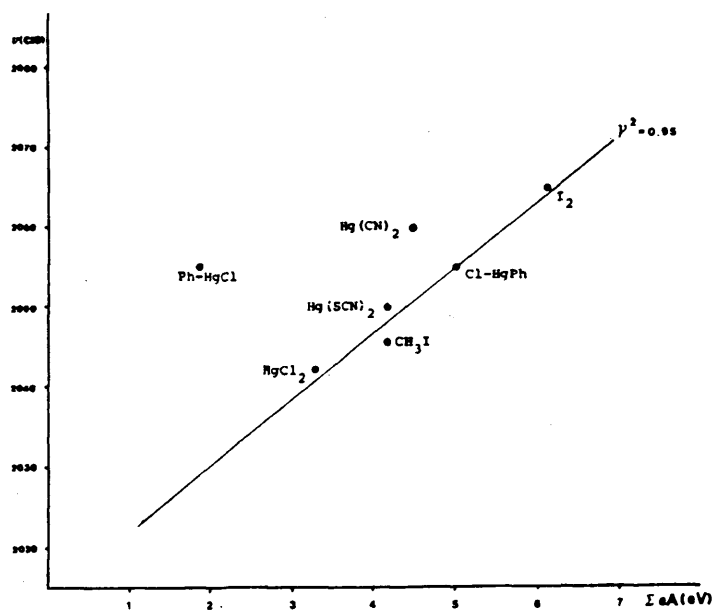


Figura XIV.- Representación gráfica de la suma de electroafinidades de los grupos X-Y frente a la frecuencia  $\nu(C=O)$  de los compuestos  $[Rh(X)(Y)(quin)(CO)IP(4-CH_3-C_6H_4)_3]$ .

Los puntos obtenidos a partir de dichos valores presentan una linealidad característica de las adiciones trans. Los valores de la suma de electroafinidades para las moléculas  $HgCl_2$ ,  $Hg(SCN)_2$  y  $Hg(CN)_2$  obtenidos por interpolación en la gráfica, no difieren significativamente de los encontrados en la bibliografía (79, 106, 200). La variación en la suma de electroafinidades halladas es consecuencia de un error estimado de  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  en la lectura de las frecuencias  $\nu(C=O)$ .

Es interesante señalar que son dos los puntos deducidos al considerar las formas posibles de ruptura del organomercurial  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$  (Tabla VI). Sin embargo, sólo se mantiene la linealidad a partir de la suma de electroafinidades de los grupos  $\text{HgPh}$  y  $\text{Cl}$ , y se aparta notablemente de ella considerando las correspondientes a los grupos  $\text{HgCl}$  y  $\text{Ph}$ .

De lo anteriormente expuesto podemos concluir que la adición trans postulada de los derivados de  $\text{I}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}, \text{CN}$ ) a los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  es coherente con los resultados representados en la figura XIV, así como la adición trans de los grupos  $\text{HgPh}$  y  $\text{Cl}$  de la especie  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$  a los derivados monocarbonílicos mencionados.

Sin embargo, para los productos de adición oxidativa de los derivados  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  y  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$  se observa una falta de linealidad en los puntos obtenidos a partir de los datos correspondientes. Ello puede ser atribuido a una posible adición cis de estos derivados de  $\text{Hg}(\text{II})$  a los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , o bien a la presencia de mezclas de isómeros en los productos obtenidos, lo cual se ve confirmado por el estudio realizado por espectroscopia de RMN de los productos aislados.

De forma análoga a la discutida en apartados anteriores, de la posición de las bandas de tensión  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  y  $\nu_{\text{ss}}(\text{OCO})$  se deduce una coordinación bidentada del ligando 2-quinaldinato en todos los derivados de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$ .

La zona de bajas frecuencias ( $400 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ), característica de las vibraciones  $\nu(\text{M-X})$ , presenta cierta complejidad debido a las absorciones

adicionales de los ligandos triarilfosfina presentes en los compuestos, por lo cual las asignaciones de dichas vibraciones pueden resultar dudosas. No obstante cabe destacar, por comparación con los datos de los compuestos de adición de  $\text{HgCl}_2$ , que no se han observado bandas atribuibles a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Hg-Cl})$ .

Los derivados  $[\text{Rh}(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  muestran en sus espectros IR las absorciones características de los ligandos presentes. Los valores de las  $\nu(\text{C=O})$  relativos a los compuestos de partida son consistentes con la formación de productos de adición oxidativa.

Una fuerte absorción a  $1658 - 1655 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $1640 - 1632 \text{ cm}^{-1}$  ha sido asignada a las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  de los grupos carboxilato de los ligandos 2-quin y  $\text{OOC}\text{CF}_3$ , respectivamente. A diferencia de los espectros IR de los derivados de  $\text{Hg}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$ , en éstos no aparecen bandas atribuibles al grupo  $\text{OOC}\text{CF}_3$  enlazado al átomo de mercurio, lo que puede sugerir que en los derivados de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOC}\text{CF}_3)$  el grupo  $\text{OOC}\text{CF}_3$  se encuentre directamente enlazado al átomo de rodio. Por otra parte, los valores de las tensiones  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  del grupo  $\text{OOC}\text{CF}_3$  son análogos a los que presenta dicha vibración en los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOC}\text{CF}_3)(\text{HgOOC}\text{CF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , para los que una interacción inter o intramolecular a través del oxígeno no coordinado del grupo  $\text{Rh-OCO}$  ha sido postulada. Por ello es razonable asumir la existencia de interacciones análogas para los derivados de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOC}\text{CF}_3)$ .

### Estudio por espectroscopía de RMN de $^1\text{H}$ , $^{31}\text{P}$ ( $^1\text{H}$ ) y $^{13}\text{C}$ ( $^1\text{H}$ )

La baja estabilidad que presentan en disolución los derivados de adición de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{X})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{OOCF}_3$ ) ha impedido la obtención de buenos espectros. Sólo las especies  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  presentan una estabilidad suficiente en disolución para su estudio por espectroscopía de RMN.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  de los compuestos

$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se presentan en las figuras 134, 135, y 139, 140 respectivamente. La tabla 30 recoge los valores de los desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento y asignaciones de las señales más características de los espectros.

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del derivado  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , tomado de una disolución recientemente preparada, presenta dos singletes a  $\delta$  3.73 y 3.78 ppm de intensidad relativa 2:1, atribuidos a los protones de los sustituyentes del ligando fosfina.

En el espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de dicho complejo se pueden observar igualmente dos señales de distinta intensidad, en forma de dobletes por acoplamiento con el átomo de rodio ( $^1J(\text{P-Rh})$  120.2 y 115.5 Hz). La señal más intensa ( $\delta$  30.2 ppm) presenta dos dobletes débiles asociados atribuidos a los satélites de  $^{199}\text{Hg}$ . El valor de la constante de acoplamiento  $^2J(\text{P-Hg})$  de 338.1 Hz está de acuerdo con los valores encontrados en la bibliografía para compuestos relacionados (78). Por otra parte, la segunda señal no presenta resonancias asociadas que puedan atribuirse a satélites de  $^{199}\text{Hg}$ .

Estos datos parecen sugerir que el compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se presenta inicialmente como un único isómero, postulado en base a los datos de espectroscopia IR, probablemente con los grupos  $\text{HgPh}$  y  $\text{Cl}$  en posición trans, y que una evolución en disolución, con ruptura del enlace  $\text{Rh-Hg}$ , da lugar a la formación de nuevas especies de rodio responsables de las señales adicionales observadas.

En todo caso, los valores de las constantes de acoplamiento  $^1\text{J}(\text{P-Rh})$  de ambas especies están de acuerdo con un estado de oxidación +3 para el átomo de rodio (118).

El espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de la especie  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , tomado de una disolución reciente de  $\text{CDCl}_3$  (Fig. 139, Tabla 30), presenta en la región de resonancia de los protones  $-\text{OCH}_3$  dos señales a  $\delta$  3.76 y 3.73 ppm de intensidad relativa 2:1, consistente con la presencia de dos especies en disolución.

El espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}$  de una disolución en  $\text{CDCl}_3$  recientemente preparada de este complejo (Fig. 140, Tabla 30) también muestra dos señales de distinta intensidad, acopladas ambas con el átomo de rodio ( $^1\text{J}(\text{Rh-P})$  124 Hz). Es de destacar que transcurrido el tiempo de adquisición no se observó depósito de  $\text{Hg}^0$  en el tubo que contenía la muestra, por lo que es razonable atribuir la presencia de dos señales en ambos espectros a la existencia de dos productos, probablemente isómeros, de adición oxidativa de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$ .

Con objeto de confirmar la presencia de enlace  $\text{Rh-Hg}$  en las dos especies isoméricas de adición de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$  se ha llevado a cabo el

estudio por espectroscopia de RMN- $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (Fig. 141). En la tabla 31 se recogen los valores de los desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de las señales más significativas del espectro de este derivado y de la especie organomercurial  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$ , así como su asignación.

Es de destacar que en la región 138 - 128 ppm aparecen tres señales, análogas a las observadas en el espectro del  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$ , en el que han sido asignadas a los carbonos  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\delta$  del anillo fenilo del grupo  $\text{HgPh}$ . Dichas señales presentan en ambos casos asociadas a ellas las correspondientes a los satélites de  $^{199}\text{Hg}$ .



Es de señalar que en el compuesto estudiado las tres resonancias aparecen como señales dobles, coherentes con la presencia de dos isómeros, ya deducida a partir de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ . En ambos isómeros debe estar presente el grupo  $\text{HgPh}$ .

En todo caso, las constantes de acoplamiento  $J(\text{Hg-C})$ , así como los desplazamientos químicos  $\delta$  de las señales, aparecen a valores más bajos que en el  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$ , como consecuencia de la formación del enlace  $\text{Rh-Hg-Ph}$ .

La adición de los grupos  $\text{HgPh}$  y  $\text{OOCF}_3$  al átomo de rodio del compuesto inicial,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , está de acuerdo con las reacciones relacionadas con  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$ .

En la región de resonancia de los átomos de carbono de los anillos fenilo del ligando fosfina, el espectro se muestra análogo al del compuesto planocuadrado de partida (Fig. 8, Tabla 5), si bien se observan desdoblamientos adicionales consistentes con la ya comentada mezcla de isómeros.

No ha sido posible detectar las señales correspondientes al ligando carbonilo después de 2 h. de adquisición; con tiempos mayores se ha podido observar que el compuesto evoluciona en disolución con deposición de Hg metálico.

La evolución de los anteriores complejos carbonilados con enlace Rh-Hg ha dado lugar en todos los casos a la formación de nuevos compuestos cristalinos, que han sido caracterizados como las especies  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en base a sus datos analíticos y espectroscópicos, así como estructurales para el caso específico del producto que contiene el ligando  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ .

Se ha realizado un seguimiento por RMN- $^1\text{H}$  de la evolución en disolución de la especie  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (Fig. XV). A través de éste se ha podido observar que a medida que aumenta el tiempo en disolución de la muestra, el espectro presenta en la región de los protones  $-\text{OCH}_3$  dos singletes adicionales a  $\delta$  3.81 y 3.78 ppm, que van aumentando de intensidad, y que son atribuidos al nuevo producto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  que se forma por eliminación de mercurio del producto inicial.

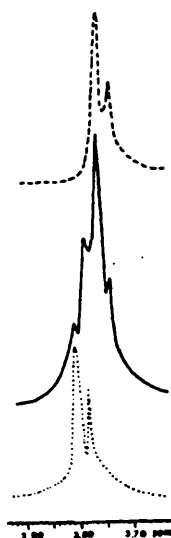


Figura XV.- Región de los protones  $-OCH_3$  de los espectros de RMN- $^1H$  de los compuestos

(----)  $[Rh(OOCCF_3)(H_2Ph)(quin)(CO)IP(4-CH_3O-C_6H_4)_3]$  en disolución reciente de  $CDCl_3$

(—)  $[Rh(OOCCF_3)(H_2Ph)(quin)(CO)IP(4-CH_3O-C_6H_4)_3]$  después de 11 h. en disolución de  $CDCl_3$

(.....)  $[Rh(OOCCF_3)(Ph)(quin)(H_2O)IP(4-CH_3O-C_6H_4)_3]$ .

Los espectros de RMN- $^1H$  y RMN- $^{31}P$  del derivado  $[Rh(OOCCF_3)(Ph)(quin)(H_2O)IP(4-CH_3O-C_6H_4)_3]$  (Figs. 146 y 147, Tabla 30) presentan el mismo patrón de bandas observado en el compuesto de partida.

Sin embargo, en el espectro de RMN- $^{13}C$ - $^1H$  de este complejo (Fig. 148, Tabla 31), las señales asignadas a los átomos de carbono del grupo fenilo aparecen a valores de  $\delta$  más bajos que en el compuesto inicial con enlace



Rh-Hg. El espectro presenta las señales de los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  del grupo fenilo en forma de dobletes por acoplamiento con el átomo de rodio. Adicionalmente, y de forma análoga a lo que ocurre en el compuesto inicial,  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , aparecen dos señales de diferente intensidad para la mayoría de los átomos de carbono de los ligandos fenilo y fosfina, consistente con la presencia de isómeros.

Con objeto de confirmar la naturaleza del enlace  $\sigma$ -Rh-Ph, propuesto para las especies estudiadas  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , se considera de notable interés resolver su estructura cristalina, lo cual ha sido llevado a cabo para el caso particular del derivado que contiene el ligando  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ .

Tabla 28.- Tiempo de reacción, rendimiento y datos analíticos de los compuestos [Rh(X) (HgPh) (quin) (CO) (P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),)]  
(X = Cl, OOCCH<sub>3</sub>) y [Rh (OOCCH<sub>3</sub>) (Ph) (quin) (H<sub>2</sub>O) (P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>),)] [R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl].

Compuesto	tiempo de reacción	Rto (%)	Análisis (exp. (calc.))		
			% C	% H	% N
[Rh (Cl) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	90 m	60	46.21 (47.15)	3.20 (3.30)	1.54 (1.45)
[Rh (Cl) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	90 m	60	48.26 (49.60)	3.60 (3.48)	1.68 (1.52)
[Rh (Cl) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	90 m	50	46.24 (45.10)	2.58 (2.47)	1.65 (1.50)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	55 m	85	45.25 (45.95)	3.19 (3.06)	1.14 (1.34)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	30 m	80	49.16 (48.15)	3.63 (3.20)	1.50 (1.40)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	70 m	80	44.97 (44.02)	2.25 (2.28)	1.48 (1.38)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (HgPh) (quin) (CO) (P (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	85 m	75	41.52 (41.96)	2.31 (2.17)	1.41 (1.32)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (Ph) (quin) (H <sub>2</sub> O) (P (4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	6 días	35	56.35 (56.09)	4.15 (4.07)	1.67 (1.67)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (Ph) (quin) (H <sub>2</sub> O) (P (4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	3 días	35	60.03 (59.51)	4.42 (4.32)	1.87 (1.78)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (Ph) (quin) (H <sub>2</sub> O) (P (4-F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	2 días	30	54.37 (54.10)	3.19 (3.13)	1.82 (1.75)
[Rh (OOCCH <sub>3</sub> ) (Ph) (quin) (H <sub>2</sub> O) (P (4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ),)]	2 días	30	51.11 (50.96)	3.04 (2.95)	1.63 (1.65)

Tabla 29.- Datos de los espectros IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$  [ $\text{X} = \text{Cl}, \text{OOCOCF}_3$ ;

$\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F}, 4-\text{Cl}$ ] y  $[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$ .

Compuesto	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sim}}(\text{OCO})$	$\nu(\text{C-F})$	$\delta(\text{C-H})$	$\delta(\text{OCO})$ $\nu(\text{Rh-Cl})$
$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2080 m	1656 m	1335 f	---	735 m, 675 d	--- 312 d
$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2055 m	1656 m	1333 f	---	730 f, 685 m	--- 316 d
$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2050 m	1640 m	1342 f	----	742 m, 675 d	--- 310 d
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2031 m	1657 m, 1640 h	1350 m, 1330 f	1182 m, 1140 f	735 h	725 f ---
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2037 m	1655 m, 1635 h	1355 m, 1330 f	1180 m, 1143 f	736 m, 695 d	726 f ---
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2044 m	1656 m, 1632 h	1382 f, 1332 m	1180 m, 1140 f	735 h, 708 d	727 f ---
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]_3[\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3$	2044 m	1655 m, 1633 h	1380 f, 1332 m	1180 m, 1147 f		727 f ---
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})]_3[\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]_3^a$	---	1710h, 1678m, 1640m	1356 f, 1336 f	1186 m, 1145 f	738 f, 718 h	724 f ---

<sup>a</sup>:  $\nu(\text{O-H})$  3275 f, s.

Tabla 30.- Datos de los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  y  $^1\text{H}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $[\text{X} = \text{Cl}, \text{OOCOCF}_3]$  y  $[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ ,  $[\text{I}]$ .

Compuesto	RMN- $^{31}\text{P}$ a		RMN- $^1\text{H}$ b	
	$\delta$ (ppm)	J (Hz)	$\delta$ (-OCH <sub>3</sub> )	$\delta$ (H aromáticos) (ppm)
$[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ , $[\text{I}]$	30.2 d	$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 120.2	3.73 s	8.6 - 6.5 m
		$^2\text{J}(\text{Hg-P})$ 338.1		
	29.2 d c	$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 115.5	3.78 s c	
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ , $[\text{I}]'$	31.8 d	$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 124.0	3.76 s	8.5 - 6.2 m
		$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 123.0	3.73 s c	
	31.9 d c			
$[\text{Rh}(\text{OOCOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})]\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3$ , $[\text{I}]$	29.6 d	$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 120.9	3.81 s	8.5 - 6.7 m
		$^1\text{J}(\text{Rh-P})$ 126.3	3.78 s c	
	26.1 d c			

a: Disolvente  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia externa.

b: Disolvente  $\text{CDCl}_3$ , TMS como referencia interna.

c: Señal de intensidad débil.

a:  $\delta$  (-OCH<sub>3</sub>) después de 11 h en disolución, 3.78 a, 3.73 a<sup>c</sup>, 3.78 a<sup>c</sup>, 3.81 a<sup>c</sup>.



ESTRUCTURA CRISTALINA DEL COMPUESTO  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]]$

---

Hemos seleccionado un monocristal de  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]]$  para ser estudiado por difracción de Rayos X. La geometría de la molécula se muestra en la figura XVI. Los datos cristalográficos y las distancias y ángulos de enlace principales se recogen en las tablas VII y VIII respectivamente.

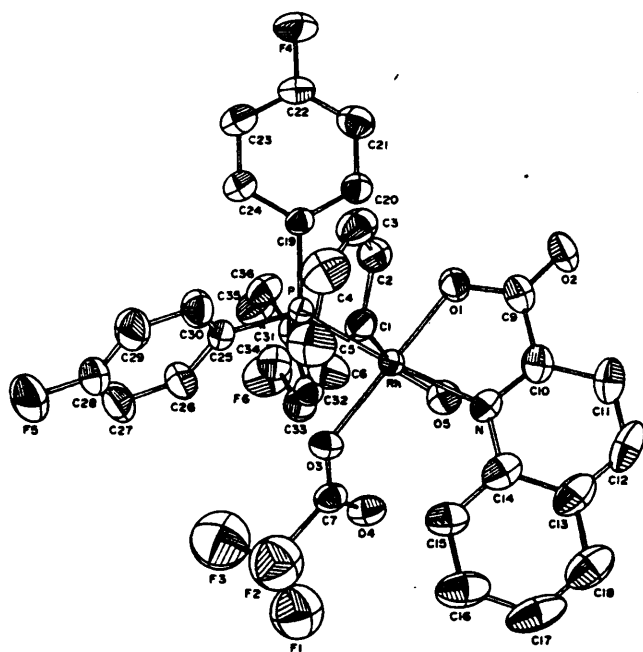


Figura XVI.- Estructura cristalina de la molécula  $[\text{Rh}(\text{OCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]]$ .

Tabla VII.- Datos cristalográficos del compuesto  
 $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{Ph})(\text{quin})](\text{H}_2\text{O})[\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

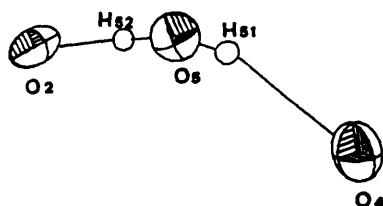
Fórmula	$\text{RhC}_{36}\text{F}_6\text{H}_{22}\text{NO}_3\text{P}$
Sistema	triclinico
Grupo espacial	$\text{P}\bar{1}$
a (Å)	15.846 (3)
b (Å)	11.583 (3)
c (Å)	10.804 (5)
$\alpha$ (°)	64.27 (3)
$\beta$ (°)	103.68 (3)
$\gamma$ (°)	113.15 (2)
V (Å <sup>3</sup> )	1638 (1)
Z	2
$\rho_{\text{calc.}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.62
Difractómetro	Enraf-Nonius CAD4
Radiación	grafito-monocrom. Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ Å)
Reflexiones observadas	5472

Tabla VIII.- Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más importantes del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{Ph})(\text{quin})](\text{H}_2\text{O})[\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]_2$ .

Rh - P	2.305 (2)	Rh - C1	2.011 (7)	N - C14	1.374 (8)
Rh - N	2.164 (5)	P - C19	1.815 (6)	O1 - C9	1.283 (8)
Rh - O1	2.100 (3)	P - C25	1.828 (6)	O2 - C9	1.221 (6)
Rh - O3	2.067 (3)	P - C31	1.829 (6)	O3 - C7	1.266 (9)
Rh - O5	2.243 (6)	N - C10	1.318 (6)	O4 - C7	1.215 (9)
O5 - Rh - C1	168.1 (2)	N - Rh - C1	91.0 (2)	P - Rh - O3	84.2 (1)
O3 - Rh - C1	90.9 (2)	N - Rh - O5	78.6 (2)	P - Rh - O1	95.9 (1)
O3 - Rh - O5	96.9 (2)	N - Rh - O3	100.3 (2)	P - Rh - N	175.5 (2)
O1 - Rh - C1	89.9 (2)	N - Rh - O1	79.6 (2)	Rh - P - C31	115.0 (2)
C1 - Rh - O5	82.61 (2)	P - Rh - C1	88.5 (2)	Rh - P - C25	112.2 (2)
O1 - Rh - O3	179.2 (2)	P - Rh - O5	101.4 (1)	Rh - P - C19	118.2 (2)

La coordinación alrededor del átomo de rodio es octaédrica distorsionada, con las posiciones ecuatoriales ocupadas por el ligando 2-quinaldinato (N-O) coordinado, un ligando  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ , O-monodentado y el ligando triarilfosfina. Una de las posiciones apicales es ocupada por el ligando fenilo, y el sexto ligando lo constituye una molécula de agua, que ocupa la restante posición apical.

La distancia de enlace  $\text{Rh}-\text{C}_1$  está de acuerdo con la naturaleza  $\sigma$  del enlace  $\text{Rh}-\text{Ph}$  [201].



Distancias ( $\text{\AA}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ):

O5 - H51	0.75(7)	O5 - H52	0.98(6)	O2 - H52	1.71(6)
O4 - H51	2.14(6)	O2 - O5	2.89(3)	O4 - O5	2.62(3)
H51 - O5 - H52	122.3(5.8)	O2 - H52 - O5	172.7(9.8)		
O4 - H51 - O5	156.3(10.0)				

Figura XVII.- Geometría de los enlaces de hidrógeno del compuesto





La molécula de agua está unida, mediante un enlace de hidrógeno intramolecular al átomo de oxígeno  $O_1$  no coordinado al rodio del ligando  $OOCCF_3$ , y por medio de un enlace de hidrógeno intermolecular al átomo de oxígeno  $O_2$  del ligando 2-quinaldinato de una molécula vecina (Fig. XVII).

Esta forma de enlace de la molécula de agua es análoga a la que presenta la especie relacionada  $[Rh(OOCCF_3)_2(quin)(H_2O)P(4-CH_3-C_6H_4)_3]$ , descrita cristalográficamente en la sección II.5.2.2. de esta memoria.

La formación de enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares en ambas especies parece ser responsable de la estabilidad y facilidad de cristalización de los compuestos de evolución de los derivados con enlace Rh-Hg. Por consiguiente, en la formación de compuestos estables mononucleares de rodio, a partir de intermedios binucleares Rh-Hg, parece importante la presencia de ligandos adicionales con capacidad para formar enlaces de hidrógeno que estabilicen la molécula.

Del estudio realizado sobre la reactividad de los compuestos  $[Rh(quin)(CO)P(R-C_6H_4)_3]$  frente a organomercuriales  $Hg(Ph)(X)$  ( $X = Cl, OOCCF_3$ ) es importante destacar los siguientes puntos:

- Las reacciones llevadas a cabo nos han permitido obtener nuevas especies de Rh(III) con enlace Rh-Hg-Ph.
- Estos compuestos pueden considerarse como intermedios en la obtención de compuestos organometálicos de rodio(III) con enlace  $\sigma$ -Rh-Ph.

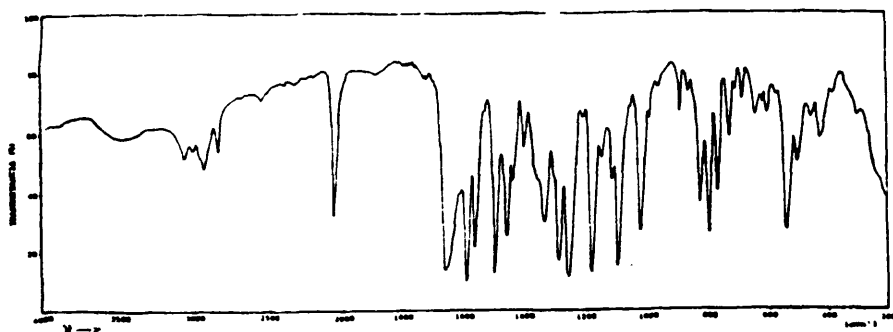


Figura 133.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

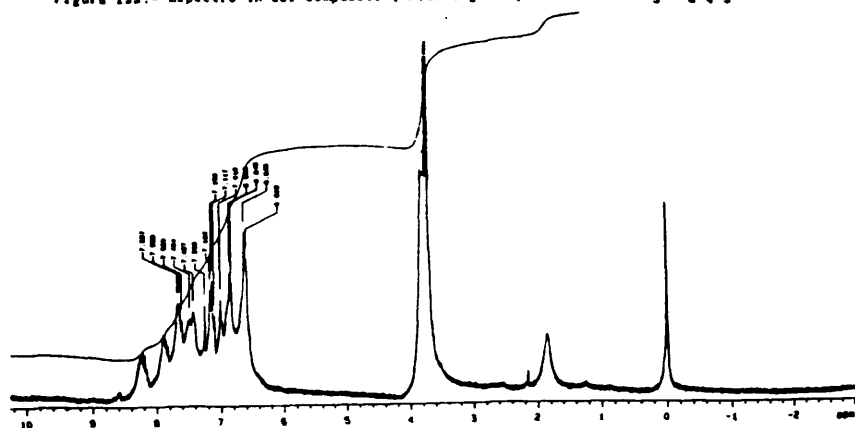


Figura 134.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

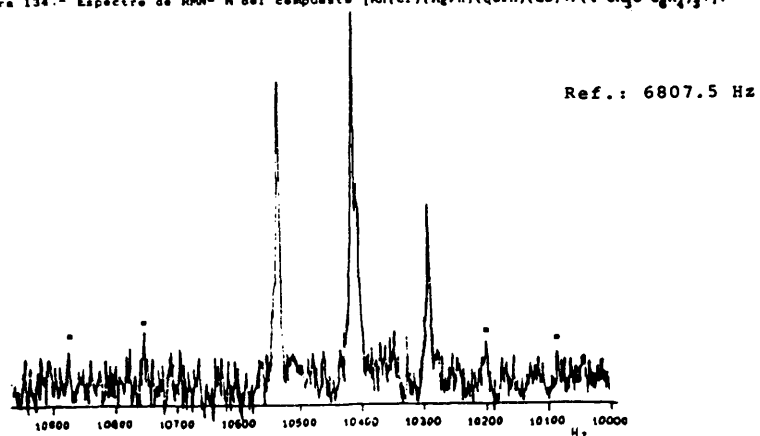


Figura 135.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

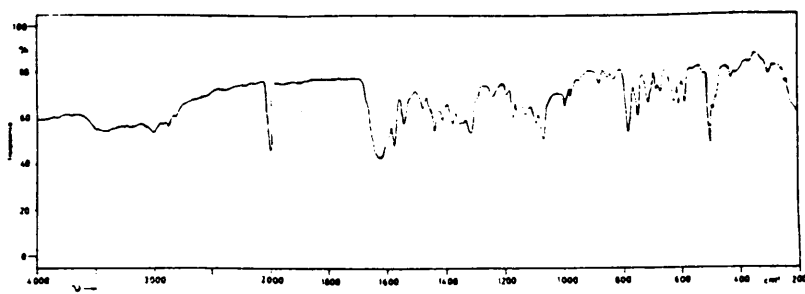


Figura 136.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(\text{4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

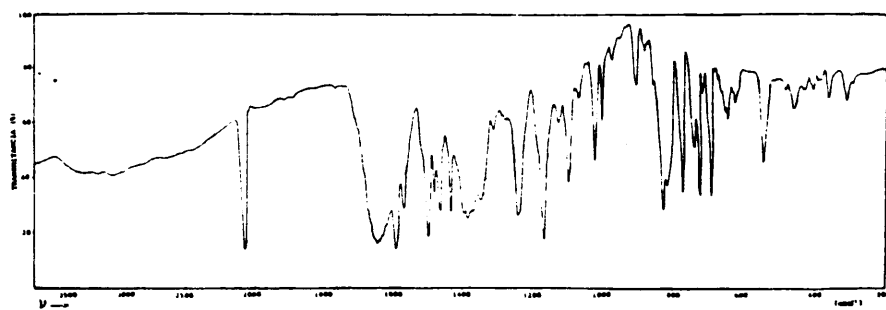


Figura 137.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{qu-n})(\text{CO})\text{IP}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

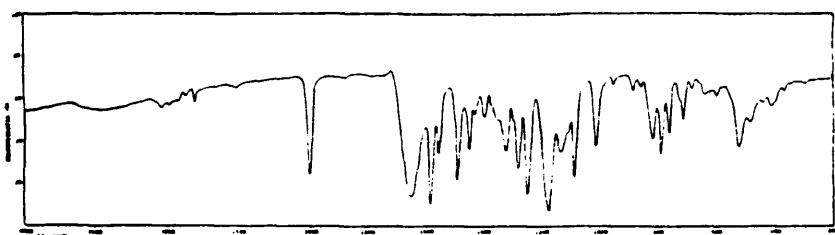


Figura 138.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_6\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

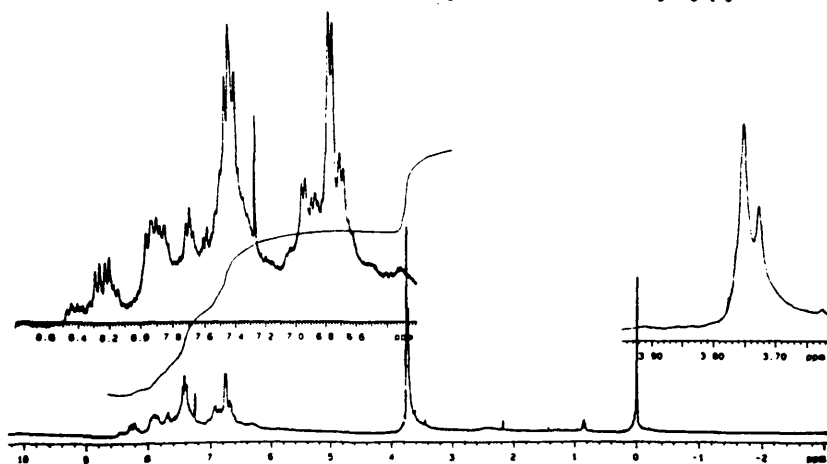


Figura 139.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_6\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

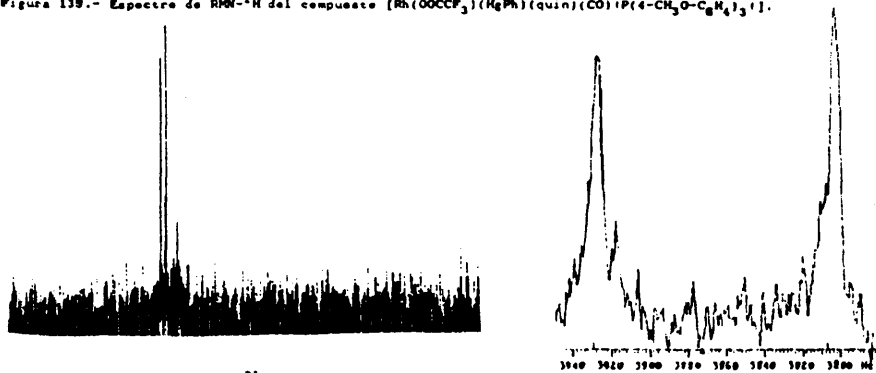


Figura 140.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_6\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{IP}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

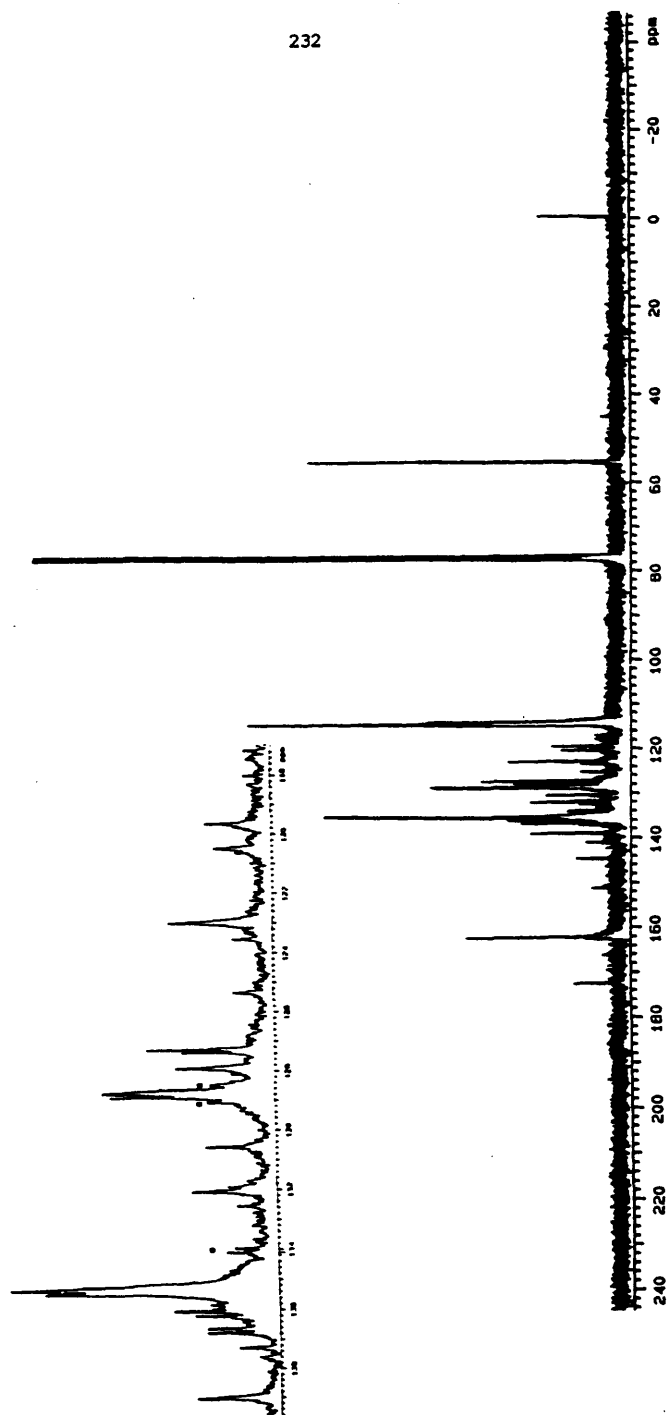


Figura 141.- Espectro de  $\text{Rh-}^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_3] \cdot [\text{Rh}(\text{quin})_2] \cdot [\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3]_3$ .

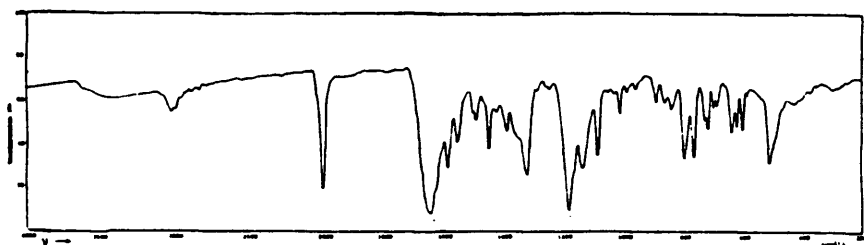


Figura 142.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

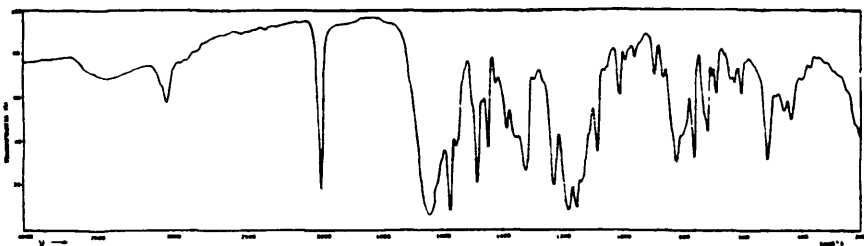


Figura 143.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

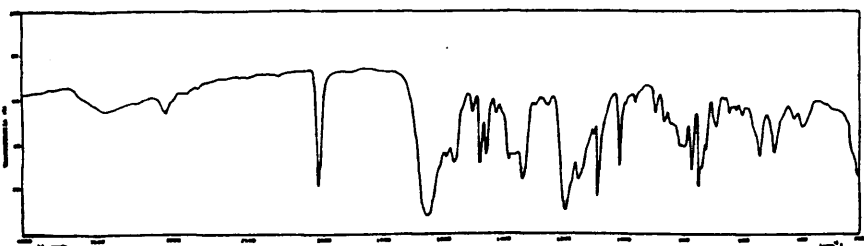


Figura 144.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{H}_2\text{Ph})(\text{quin})(\text{CO})\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3]$ .

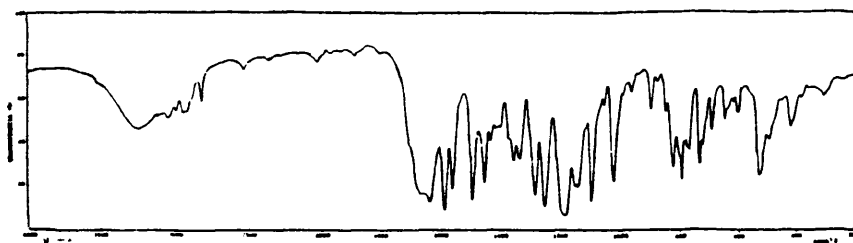


Figura 145.- Espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

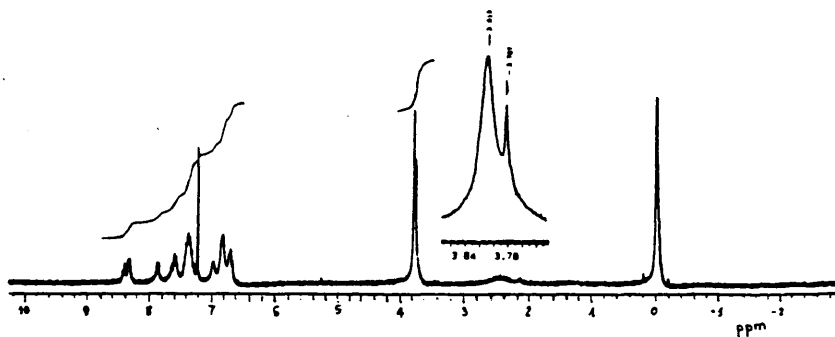


Figura 146.- Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

Ref.: 40.8 ppm



Figura 147.- Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

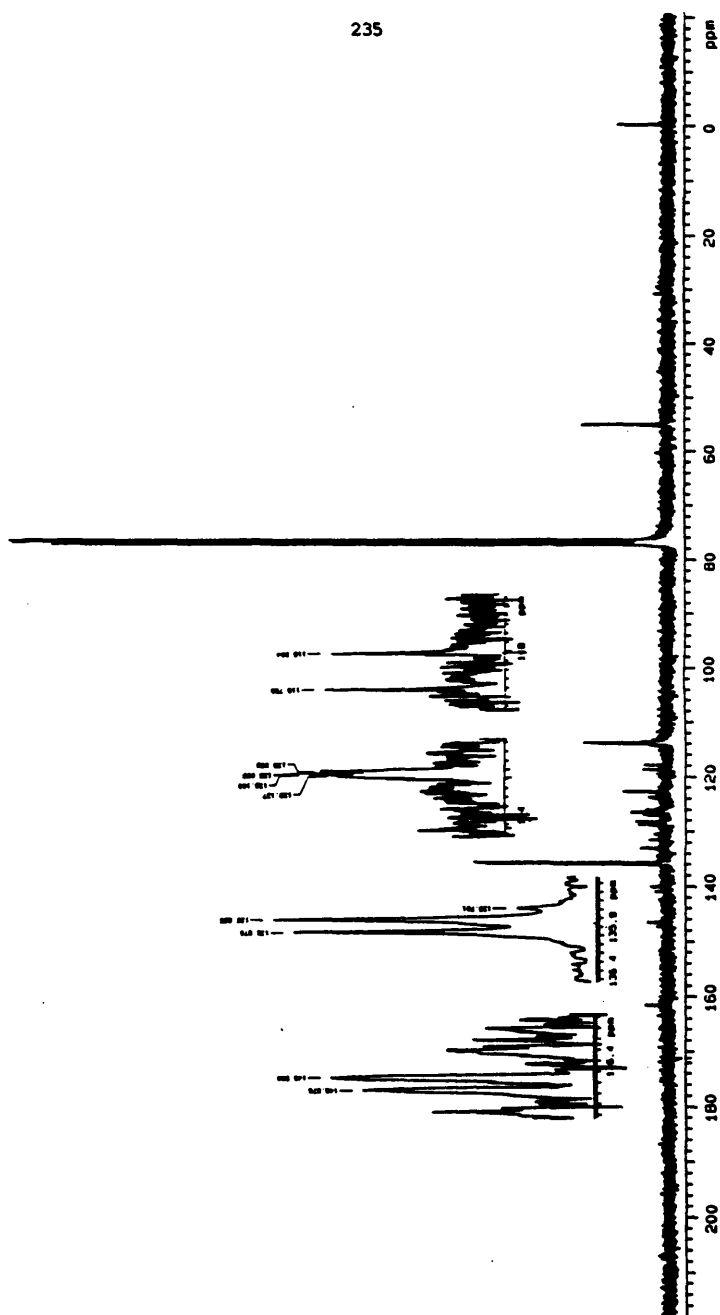


Figura 148.- Espectro de  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OCOCF}_3)_3(\text{Ph})_3]$  en  $\text{CDCl}_3$ .



### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

### III. 1. PRODUCTOS DE PARTIDA

#### III. 1. 1. Di- $\mu$ -clorobis(norbornadien)dirodio(I).

El compuesto se ha sintetizado, según el método de Abel y col. (202), por reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con 2,5-norbornadieno, en etanol a reflujo.

#### III. 1. 2. Acetilacetatonodicarbonilrodio(I).

El complejo se ha sintetizado por reacción de 1.0 g de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con 4 ml de acetilacetona en 20 ml de dimetilformamida. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 45 min., tiempo durante el cual el color de la disolución va cambiando de rojo a naranja claro. A continuación se enfría la disolución y se añade agua fría, apareciendo un precipitado dicróico rojo-verde que se filtra, se lava con agua y etanol frío y se seca a vacío (203).

#### III. 1. 3. Ligandos auxiliares.

Todos los ligandos utilizados en este trabajo son productos comerciales de las casas Merck, Fluka y Koch-Light, con excepción del trifluoroacetato de fenil mercurio.

El trifluoroacetato de fenil mercurio se ha preparado según el método de Abbate y col. (204), por reacción a reflujo de óxido de mercurio rojo con ácido trifluoroacético en benceno.

### III. 2. PREPARACION DE LOS COMPUESTOS

#### III. 2. 1. OBTENCION DEL COMPUESTO [Rh(quin) (NBD)]

A una suspensión en benceno de 80.0 mg (0.17 mmol) del compuesto di- $\mu$ -cloro-bis-[norbornadien rodio(I)],  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{NBD})]_2$ , se le añaden 60.1 mg (0.35 mmol) de ácido 2-quinaldínico (Hquin) y exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 h, tiempo durante el cual precipita gradualmente un sólido naranja, que se filtra y se redissuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para separar el carbonato sódico por filtración. El complejo se precipita por adición de mezcla hexano/ $\text{Et}_2\text{O}$  fría. Se recrystaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ , se lava con éter etílico y se seca a vacío. El proceso transcurre con un rendimiento del 75%.

El compuesto, estable al aire y no electrolito en disolución de acetona  $10^{-3}\text{M}$ , es soluble en  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , acetona y otros disolventes habituales. Su temperatura de descomposición es de  $214^\circ\text{C}$ .

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno encontrados están de acuerdo con los calculados para la especie esperada (encontrado (calculado)): %C 55.26 (55.62), %H 3.81 (3.81), %N 3.68 (3.81).

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 1. El espectro de RMN- $^1\text{H}$ , registrado en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se muestra en la figura 2.

### III. 2. 2. OBTENCION DEL COMPUESTO $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$

Esta especie dicarbonilica, obtenida anteriormente por Ugo y col. a partir de  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2]_2$  (15), ha sido preparada por medio de dos nuevas vías de síntesis:

#### - Procedimiento A

El compuesto se obtiene haciendo burbujear monóxido de carbono durante 1 h, a presión atmosférica y temperatura ambiente, en el seno de una disolución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$ . El color de la disolución cambia de amarillo a naranja intenso. Por adición de  $\text{Et}_2\text{O}$  se obtiene un sólido rojo-naranja que se aísla por filtración, se recristaliza de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  y se seca a vacío. El rendimiento de la reacción es del 70%.

#### - Procedimiento B

El compuesto se obtiene por reacción de  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$  (100.0 mg, 0.39 mmol) en disolución de acetona con exceso de ácido 2-quinaldínico (87.2 mg, 0.50 mmol). Inmediatamente el color de la disolución cambia de amarillo a rojo-naranja, y gradualmente se va formando un precipitado del mismo color. Después de agitar la mezcla de reacción durante 1 h, la adición de agua conduce a la precipitación cuantitativa del complejo, el cual se filtra, se lava con agua y etanol fríos y se seca a vacío.

Esta especie dicarbonilica, no conductora en disolución de acetona  $10^{-4}\text{M}$ , se descompone lentamente en estado sólido, incluso en atmósfera de nitrógeno y ausencia de luz. Es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y parcialmente soluble en  $\text{CHCl}_3$ , acetona,  $\text{EtOH}$  etc. Su temperatura de fusión es  $218^\circ\text{C}$ .

El análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno del compuesto obtenido confirma la formulación propuesta (encontrado (calculado)):  
 %C 42.54 (43.38), %H 1.89 (2.11), %N 4.14 (4.22).

En la figura 3 se muestra el espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . La figura 4 presenta el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

III. 2. 3. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})[\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3]]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ ).

#### Procedimiento general de síntesis

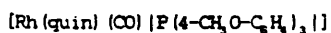
Todos los compuestos se han obtenido por reacción a temperatura ambiente de 60.0 mg de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  (0.18 mmol), disueltos en la mínima cantidad posible de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con la cantidad estequiométrica (0.18 mmol) de la fosfina correspondiente ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ , 63.7 mg;  $\text{R} = 4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ , 55.0 mg;  $\text{R} = 4-\text{F}$ , 57.2 mg;  $\text{R} = 4-\text{Cl}$ , 66.2 mg). Inmediatamente se observa desprendimiento de monóxido de carbono y el color de la disolución cambia de naranja intenso a amarillo ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ ) o amarillo-naranja ( $\text{R} = 4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ). La solución se agita durante 18 h y a continuación se añade n-hexano y se elimina por filtración la pequeña cantidad de precipitado amarillento formada. Los compuestos se obtienen en forma sólida por concentración a presión reducida de las respectivas disoluciones. Se filtran, se recrystalizan de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /n-hexano y se secan a vacío.

Estas especies se pueden obtener también por tratamiento de los

complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con monóxido de carbono durante 1h, y posterior precipitación con n-hexano.

Los compuestos son sólidos estables al aire y no electrolitos en disolución de acetona. Son solubles en acetona (el derivado de  $\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , sólo parcialmente),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y parcialmente solubles en otros disolventes orgánicos polares.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos complejos están recogidos en la tabla 2 (pág. 43).



Sólido de color amarillo obtenido con un 72% de rendimiento. Su temperatura de fusión es de 112 °C.

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , está representado en la figura 5. Las figuras 6, 7 y 8 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ , todos ellos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



Sólido amarillo que se obtiene con un rendimiento del 85% y funde a 225 °C.

En la figura 9 se recoge el espectro IR del compuesto en estado sólido, en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Las figuras 10 y 11 muestran respectivamente los espectros en  $\text{CDCl}_3$ , de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ .

[Rh(quin)(CO) [P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]]

-----

Especie de color amarillo-naranja que descompone sin fundir a 178 °C. Su proceso de obtención transcurre con un 75% de rendimiento.

El espectro IR del sólido, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200 cm<sup>-1</sup> está recogido en la figura 12. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P y <sup>13</sup>C en disolución de CDCl<sub>3</sub> están representados en las figuras 13, 14 y 15 respectivamente.

[Rh(quin)(CO) [P(4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]]

-----

Compuesto amarillo-naranja cuyo proceso de síntesis transcurre con rendimiento del 75%. Su punto de fusión es 135 °C.

La figura 16 muestra el espectro IR de este derivado (KBr, 4000-200 cm<sup>-1</sup>). En las figuras 17 y 18 se recogen los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P respectivamente, ambos en disolución de CDCl<sub>3</sub>.

[Rh(quin)(CO) [P(3-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]]

-----

El compuesto, obtenido con un 80% de rendimiento, es un sólido amarillo que funde a 242 °C.

El espectro IR del sólido, en la región 4000-200 cm<sup>-1</sup>, está representado en la figura 19. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P en disolución de CDCl<sub>3</sub> se muestran en las figuras 20 y 21 respectivamente.

[Rh(quin)(CO) [P(2-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]]

-----

Sólido de color amarillo cuya temperatura de descomposición es de 250°C y que se obtiene con un 80% de rendimiento.

La figura 22 presenta el espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se recogen respectivamente en las figuras 23 y 24.

### III. 2. 4. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$

(R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl, 3- $\text{CH}_3$ )

Estos compuestos se han obtenido mediante dos vías de síntesis alternativas, y se han aislado (excepto en el caso del derivado de  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ) en dos formas isómeras, "a" y "b".

#### - Procedimiento A

Reacción de una disolución de 100 mg de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  (0.30 mmol) en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con 0.61 mmol de ligando triarilfosfina (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 212.6 mg; R = 4- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 183.6 mg; R = 4-F, 190.9 mg; R = 4-Cl, 220.9 mg).

#### - Procedimiento B

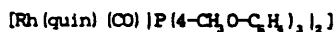
Reacción de una disolución en 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 0.30 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 197.8 mg; R = 4- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 183.3 mg; R = 4-F, 187.0 mg; R = 4-Cl, 202.0 mg) con 0.30 mmol del correspondiente ligando  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 106.3 mg; R = 4- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 91.8 mg; R = 4-F, 95.5 mg; R = 4-Cl, 110.5 mg).

Los compuestos obtenidos, de color amarillo claro los de la serie "a" y naranja claro los de la serie "b", son neutros en disolución de acetona y estables en estado sólido en condiciones ambientales, si bien en disolución evolucionan hacia los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ . Son solubles en



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , acetona y demás disolventes orgánicos polares.

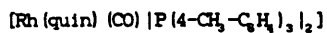
Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estas especies están recogidos en la tabla 6 (pág. 68).



A temperatura ambiente se añade el producto de partida ( $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  o  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ ) disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sobre la cantidad correspondiente de la fosfina sólida. La reacción es instantánea. La adición de n-hexano da lugar a la precipitación de un sólido amarillo claro que se aísla por filtración, se lava con n-hexano y se seca a vacío. El rendimiento de la reacción es del 83%.

El producto obtenido corresponde a la serie de isómeros del tipo "a".

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en el intervalo  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , está recogido en la figura 25. Las figuras 26 y 27 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



Se disuelve la cantidad ya indicada de producto de partida en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) y se añade la cantidad correspondiente de fosfina. La reacción se lleva a cabo a la temperatura de  $0^\circ\text{C}$  y transcurre instantáneamente. La adición de 40 ml de n-hexano conduce a la precipitación simultánea de los dos isómeros, los cuales se aíslan por filtración del medio de reacción.

- Isómero "a"

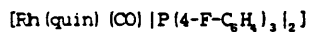
El sólido puro se obtiene por tratamiento de la mezcla de isómeros con n-hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en proporción 6/1, después de filtrarlo, lavarlo con n-hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6/1) y secarlo a vacío. Rendimiento: 34%.

El espectro IR del compuesto, registrado en pastilla de KBr en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 28. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se dan en las figuras 29 y 30 respectivamente.

- Isómero "b"

Se aísla por tratamiento de la mezcla de isómeros con benceno/n-hexano (1/3). El precipitado obtenido se filtra, se lava con benceno/n-hexano (1/3) y se seca a vacío. Rendimiento: 28%.

La figura 31 recoge el espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se muestra en la figura 29.



La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min. La adición de 5 ml de n-hexano conduce a la precipitación de un compuesto naranja claro (isómero "b"), que se filtra, se lava con n-hexano y se seca a vacío.

Por concentración de la disolución a presión reducida se separa un sólido amarillo claro (isómero "a") que se aísla por filtración y se seca a vacío.

- Isómero "a"

Se obtiene con 35% de rendimiento.

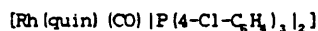
El espectro IR del compuesto en pastilla de KBr, tomado en la

región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  se recoge en la figura 32. La figura 33 muestra el espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  registrado en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

- Isómero "b"

Su proceso de obtención transcurre con un 45% de rendimiento.

En la figura 34 está recogido el espectro IR del compuesto en pastilla de KBr (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en solución de  $\text{CDCl}_3$  se muestra en la figura 33.



La mezcla de reacción se mantiene en agitación constante durante 20 min. en condiciones ambientales. Por adición de n-hexano (40 ml) los dos isómeros precipitan conjuntamente, separándose mediante filtración del medio de reacción.

- Isómero "a"

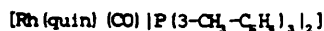
Se obtiene puro por tratamiento de la mezcla de isómeros con acetona/n-hexano (1/3), concentración de la disolución resultante a presión reducida, filtración del sólido y secado a vacío. Rendimiento, 30%.

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 35.

- Isómero "b"

Se aísla por un procedimiento experimental análogo al anterior, tratando la mezcla de isómeros con n-hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6/1). Rendimiento, 42%.

El espectro IR del compuesto, registrado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr, está recogido en la figura 36.



- Isómero "a"

La reacción es instantánea a temperatura ambiente. Se añaden 40 ml de n-hexano, se elimina la turbidez por filtración, y se concentra la disolución a presión reducida hasta que se obtiene un sólido amarillo claro, que se filtra, se lava con n-hexano y se seca a vacío. Rendimiento, 66%.

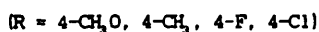
El espectro IR del compuesto ( $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ ), tomado en pastilla de KBr, se recoge en la figura 37. La figura 38 muestra el espectro de RMN- $^1\text{H}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

- Isómero "b"

Se obtiene por disolución del isómero "a" en acetona y posterior adición de hexano (mezcla de alcanos). El sólido naranja claro se filtra, se lava con n-hexano y se seca a vacío. Rendimiento 23%.

El espectro IR del compuesto en pastilla de KBr, registrado en el intervalo  $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 39.

### III. 2. 5. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$



#### Procedimiento general de síntesis

Las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno, utilizando  $\text{CHCl}_3$  como medio de reacción, y partiendo en todos los casos de cantidades estequiométricas de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  y la triarilfosfina correspondiente. La mezcla de reacción se agita el tiempo conveniente (especificado a continuación en cada caso) observándose un cambio

en el color de la disolución, de naranja a amarillo. Seguidamente se añade hexano hasta aparición de turbidez, que se elimina por filtración.

Los derivados de  $P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$  y  $P(4-CH_3-C_6H_4)_3$ , se obtienen por concentración a presión reducida de las respectivas disoluciones, y posterior adición de hexano frío con unas gotas de  $Et_2O$ . Los sólidos obtenidos se filtran bajo nitrógeno, se lavan con mezcla fría de hexano/ $Et_2O$  (3/1) y se secan a vacío.

Los derivados de  $P(4-F-C_6H_4)_3$  y  $P(4-Cl-C_6H_4)_3$ , se aíslan por concentración a sequedad de las disoluciones correspondientes, y redisolución en  $Et_2O$  de los aceites resultantes. La adición de hexano frío conduce a la precipitación de los sólidos, que se filtran en frío bajo nitrógeno, se lavan con mezcla fría de  $Et_2O$ /hexano (1/2) y se secan a vacío.

Los productos obtenidos, de color amarillo, son estables al aire en estado sólido y descomponen lentamente en disolución. Son solubles en  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  y acetona, y bastante solubles en  $Et_2O$ . Las medidas de conductividad eléctrica, llevadas a cabo en disolución de acetona  $10^{-4}M$ , muestran el carácter neutro de estas especies.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos complejos están recopilados en la tabla 11 (pág. 85).

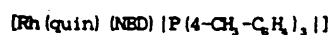
$[Rh(quin)(NBD)][P(4-CH_3O-C_6H_4)_3]$

---

El compuesto se prepara por reacción de 60.0 mg (0.16 mmol) de  $[Rh(quin)(NBD)]$  con 57.5 mg (0.16 mmol) de  $P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$ . El tiempo de reacción es de 75 min. y el rendimiento del 95%.

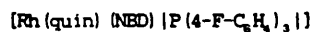
El espectro IR de este derivado, tomado en pastilla de KBr en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 40. Los espectros de RMN de

$^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se recogen en las figuras 41 y 42 respectivamente.



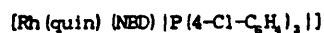
Para la obtención de este compuesto se hacen reaccionar 65.0 mg (0.18 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  con 53.8 mg (0.18 mmol) de  $\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3$ . El tiempo de reacción es de 75 min., y el rendimiento de la misma del 80%.

La figura 43 muestra el espectro IR de esta especie, tomado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Las figuras 44 y 45 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



El compuesto se ha obtenido, con un 69% de rendimiento, a partir de 65.0 mg (0.18 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  y 56.0 mg (0.18 mmol) de  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ , después de 60 min. de reacción.

El espectro IR en pastilla de KBr (4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) se muestra en la figura 46. Las figuras 47 y 48 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$ .



El complejo se obtiene por reacción, durante 1 min., de 52.0 mg (0.14 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  con 51.8 mg (0.14 mmol) de  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ , con un 72% de rendimiento.

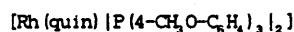
Las figuras 49, 50 y 51 muestran respectivamente los espectros IR (KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

III. 2. 6. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  
 $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ )

Estos compuestos se han obtenido por dos vías de síntesis, partiendo de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  en proporción molar 1:2, o de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y la triarilfosfina correspondiente en proporción molar 1:1.

En todos los casos las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente, en disolución de  $\text{CHCl}_3$  y bajo atmósfera inerte. Los productos obtenidos, de color amarillo, son estables al aire en estado sólido, solubles en los disolventes orgánicos habituales y no electrolitos.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recogidos en la tabla 11 (pág. 85).



- Procedimiento A

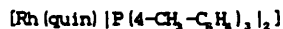
Se disuelven 50.0 mg (0.14 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  en  $\text{CHCl}_3$  y se hacen reaccionar con 95.9 mg (0.28 mmol) de  $\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ . La mezcla de reacción se agita durante 120 h y se añade hexano hasta que aparece turbidez, que se elimina por filtración. El filtrado se concentra a presión reducida y se trata con  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano fríos, obteniéndose un sólido que se filtra, se recrystaliza de  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}/\text{hexano}$ , se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  frío y se seca a vacío. El producto se obtiene con un rendimiento del 50%.

- Procedimiento B

Se tratan 70.0 mg (0.10 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})\{\text{P}(4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$

con 34.3 mg (0.10 mmol) de  $P(4-CH_3O-C_6H_4)_3$ . Tras 120 h de reacción, el compuesto se aísla, de forma análoga a la descrita en el procedimiento A, con un 60% de rendimiento.

Los espectros IR (KBr, 4000-200  $cm^{-1}$ ) y de RMN de  $^1H$  y  $^{31}P$  en disolución de  $CDCl_3$ , se muestran en las figuras 52, 53 y 54 respectivamente.



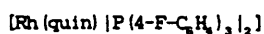
#### - Procedimiento A

La adición de 83.0 mg (0.27 mmol) de  $P(4-CH_3-C_6H_4)_3$  a una disolución en  $CHCl_3$  de 50.1 mg (0.13 mmol) de  $[Rh(quin)(NED)]$ , conduce a una disolución de color amarillo que se agita durante 120 h. Después de añadir  $Et_2O$  y hexano se obtiene un precipitado que corresponde a mezcla de compuestos y que se elimina por filtración. El filtrado se deja reposar en frío y en atmósfera de nitrógeno hasta que se separa el producto deseado en forma sólida. El producto sólido se filtra, se lava con mezcla fría  $Et_2O$ /hexano y se seca a vacío. Rendimiento, 43%.

#### - Procedimiento B

A una disolución de 80.0 mg (0.12 mmol) de  $[Rh(quin)(NED) \{P(4-CH_3-C_6H_4)_3\}]$  se le añaden 36.2 mg (0.12 mmol) de la fosfina correspondiente. Después de 120 h de agitación, la reacción aún no es completa, y con tiempos mayores se obtienen productos de descomposición. Por adición de  $Et_2O$ /hexano se obtiene un precipitado (mezcla de producto de partida y producto de reacción) que se elimina por filtración. El filtrado se concentra a presión reducida hasta que se separa el producto puro, el cual se filtra, se lava con  $Et_2O$ /hexano y se seca a vacío. Rendimiento, 45%.





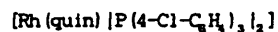
- Procedimiento A

Se disuelven en  $\text{CHCl}_3$  40 mg (0.11 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  y se añaden 72.3 mg (0.23 mmol) de  $\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3$ . La mezcla de reacción se agita durante 90 h. Se concentra a vacío, y el aceite formado se redissuelve en  $\text{Et}_2\text{O}$  frío y se precipita con hexano, obteniéndose un sólido amarillo que se aísla por filtración. El compuesto se disuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se filtra la disolución y se concentra a sequedad. Se recrystaliza de  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, se lava con mezcla  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano (1/2) fría y se seca a vacío. Rendimiento, 55%.

- Procedimiento B

El compuesto se obtiene, con un 58% de rendimiento, de forma análoga a la descrita en el procedimiento A, partiendo de 60.0 mg (0.09 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})][\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3]$  y 27.8 mg (0.09 mmol) de la fosfina correspondiente.

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 58. El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en  $\text{CDCl}_3$  se recoge en la figura 59.



- Procedimiento A

El compuesto se obtiene por reacción de 40.0 mg (0.11 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  en disolución de  $\text{CHCl}_3$  con 79.7 mg (0.22 mmol) de  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ . La disolución amarilla se agita durante 18 h y se añade éter de petróleo, eliminándose seguidamente por filtración la pequeña cantidad de sólido formado. El filtrado se concentra a presión reducida hasta la

aparición de producto sólido, que se termina de precipitar con éter de petróleo frío y unas gotas de  $\text{Et}_2\text{O}$ . El compuesto se obtiene con un rendimiento del 60% después de filtrarlo, lavarlo con  $\text{Et}_2\text{O}$  frío y secarlo a vacío.

#### - Procedimiento B

Se procede de forma análoga a la descrita en el procedimiento anterior, partiendo de cantidades estequiométricas de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2\}]$  y  $\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_2$ .

Las figuras 60 y 61 muestran respectivamente los espectros IR (KBr,  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) y de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

### III. 2. 7. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-P}^{\text{P}}\text{P})]$

( $\text{P}^{\text{P}}\text{P}$  = dppm, dppe).

$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$

-----

El compuesto se obtiene por adición a una suspensión en acetona y bajo nitrógeno de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  (0.100 g, 0.30 mmol) de 0.058 g (0.15 mmol) de dppm a temperatura ambiente. De la disolución de color negro rojizo precipita gradualmente un sólido de color negro-verdoso con brillo metálico, que se filtra en atmósfera de nitrógeno después de 17 h de reacción, se lava con acetona y se seca a vacío. La reacción transcurre con un rendimiento del 70%.

Esta especie, no conductora en disolución de  $\text{CHCl}_3$ ,  $10^{-4}\text{M}$ , es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y prácticamente insoluble en acetona,  $\text{EtOH}$ , benceno

y tolueno. Descompone gradualmente tanto en estado sólido como en disolución, incluso bajo atmósfera inerte y ausencia de luz.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno están recogidos en la tabla 15 (pág. 108).

El espectro IR, tomado en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr, se muestra en la figura 62. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se muestran en las figuras 63 y 64 respectivamente.

$[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$

---

La adición de 0.060 g (0.15 mmol) de dppe a una disolución en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de 0.100 g (0.30 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, da lugar a la formación de una disolución marrón, de la cual va precipitando gradualmente un sólido amarillo. Tras 17 h de agitación el sólido se filtra bajo nitrógeno, se lava con pequeñas porciones de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  frío y se seca a vacío. El rendimiento del proceso es del 79%.

El compuesto es estable al aire y prácticamente insoluble en los disolventes habituales.

Los valores encontrados del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de esta especie se dan en la tabla 15 (pág.108).

El espectro IR del complejo, registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra en la figura 65. La figura 66 recoge el espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

### III. 2. 8. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-}\widehat{\text{P}}\text{P})]$

( $\widehat{\text{P}}\text{P}$  = dppm, dppe).

#### $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$

La adición a temperatura ambiente y bajo nitrógeno de 0.047 g (0.12 mmol) de dppm a una suspensión en acetona de 0.090 g (0.24 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  conduce a una disolución amarillo-naranja, de la cual va precipitando un sólido de color naranja. Después de 1 h de agitación, el sólido se filtra en atmósfera de nitrógeno, se lava con acetona y se seca a vacío. Rendimiento, 60%.

El compuesto es relativamente soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y poco soluble en acetona, EtOH, MeOH etc. Es relativamente estable en estado sólido, observándose una lenta descomposición en disolución.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de esta especie se muestran en la tabla 16 (pág. 115).

Las figuras 67, 68 y 69 recogen respectivamente los espectros IR (pastilla de KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

#### $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$

La reacción de 0.090 g (0.24 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con 0.049 g (0.12 mmol) de dppe a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno, conduce a la formación de una disolución roja. Después de 80 min. de agitación, la adición de mezcla fría  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano da lugar a la precipitación de un sólido naranja, que se filtra en atmósfera de nitrógeno, se lava con  $\text{Et}_2\text{O}$  frío y se seca a vacío. El compuesto se obtiene

con un rendimiento del 64%.

Esta especie, relativamente estable y no conductora en disolución de  $\text{CHCl}_3$ , es soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y parcialmente soluble en otros disolventes orgánicos polares.

Los datos analíticos se dan en la tabla 16 (pág. 115).

Los espectros IR (en pastilla de KBr, en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ), y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  (ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ ) se muestran en las figuras 70, 71 y 72 respectivamente.

### III. 2. 9. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{P}^-\text{P})]$ ( $\text{P}^-\text{P} = \text{dppm}, \text{dppe}$ ).

$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$   
-----

Este compuesto se ha obtenido mediante cuatro vías alternativas de síntesis, utilizando en todas ellas acetona como medio de reacción. En todos los casos se ha trabajado a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno. El complejo, de color naranja, precipita directamente del medio, y después de filtrarlo bajo nitrógeno se lava con acetona y se seca a vacío.

#### - Procedimiento A

Reacción de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  (0.063 g, 0.19 mmol) con 0.081 g (0.21 mmol) de dppm. El tiempo de reacción requerido es de 16 h y el compuesto se obtiene con un 61% de rendimiento.

#### - Procedimiento B

Reacción de  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$  (0.090 g, 0.09 mmol) con 0.038 g (0.10 mmol) de dppm. El tiempo de reacción es de 5 h y el rendimiento obtenido del 64%.

- Procedimiento C

Reacción de 0.080 g (0.22 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con 0.092 g (0.24 mmol) de dppm. El rendimiento del proceso es del 75% y el tiempo de reacción necesario de 90 min.

- Procedimiento D

Reacción de 0.080 g (0.07 mmol) de  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppm})]$  con 0.030 g (0.08 mmol) de dppm. El tiempo de reacción es de 45 min. y el rendimiento de la reacción del 75%.

El complejo descompone lentamente a temperatura ambiente y es poco estable en disolución. Es relativamente soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , y prácticamente insoluble en acetona, EtOH, benceno, tolueno etc.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno se encuentran en la tabla 18 (pág. 124).

Las figuras 73, 74 y 75 muestran respectivamente los espectros IR (KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de masas del compuesto está recogido en la figura VII (pág. 119).

$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppe})]$

-----

Este compuesto también se ha obtenido por cuatro vías de síntesis, análogas a las descritas para el complejo anterior, si bien se ha utilizado  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como medio de reacción y mezcla  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano como precipitante. El complejo, de color amarillo, se ha aislado por filtración bajo nitrógeno y lavado con  $\text{Et}_2\text{O}$  frío en todos los casos.

- Procedimiento A

Reacción de 0.100 g (0.30 mmol) de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  con 0.132 g

(0.33 mmol) de dppe. El tiempo de reacción necesario es de 48 h y el rendimiento del proceso del 58%.

- Procedimiento B

Reacción de 0.120 g (0.12 mmol) de  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$  con 0.052 g (0.13 mmol) de dppe. Se requieren 28 h de reacción y el compuesto se obtiene con un 62% de rendimiento.

- Procedimiento C

Reacción de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  (0.062 g, 0.17 mmol) con dppe (0.070 g, 0.18 mmol). El tiempo de reacción es considerablemente más corto que en los procedimientos anteriores (19 h) y el compuesto se obtiene con mejor rendimiento (73%).

- Procedimiento D

Reacción de 0.100 g (0.09 mmol) de  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-dppe})]$  con 0.038 g (0.10 mmol) de dppe. El tiempo de reacciones de 17 h y el rendimiento del proceso del 74%.

El complejo es soluble en los disolventes orgánicos polares habituales, insoluble en benceno,  $\text{CCl}_4$  y tolueno, y no electrolito en disolución de  $\text{CHCl}_3$ . Descompone gradualmente, tanto expuesto al aire como en disolución.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de esta especie, recopilados en la tabla 18 (pág. 124), corresponden al producto sintetizado por el procedimiento C, ya que es el obtenido con mayor grado de pureza.

Los espectros IR (KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  (disolución de  $\text{CDCl}_3$ ) se muestran en las figuras 76, 77 y 78 respectivamente.

### III. 2. 10. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$

(R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl, 3- $\text{CH}_3$ ).

#### Procedimiento general de síntesis

La preparación de estos compuestos se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno, por reacción de unos 60 mg de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con exceso de  $\text{CH}_3\text{I}$  (0.8 ml). Se va apreciando gradualmente un cambio en el color de la disolución, de amarillo o naranja a amarillo o naranja claro. Los compuestos se obtienen en forma sólida por concentración a presión reducida de las respectivas disoluciones, y posterior adición de mezcla  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano. Se filtran bajo nitrógeno, se recrystalizan en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ / $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, se lavan con éter etílico y se secan a vacío.

Los compuestos son estables al aire, no electrolitos en disolución de  $\text{CHCl}_3$  y solubles en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , acetona,  $\text{EtOH}$  etc.

Los datos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recopilados en la tabla 19 (pág. 141).



El compuesto, de color amarillo, se obtiene con un rendimiento del 80% después de 12 h de reacción. Su temperatura de descomposición es de  $190^\circ\text{C}$ .

El espectro IR, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 79. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos

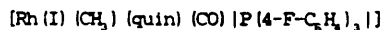


en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se recogen en las figuras 80 y 81 respectivamente.



El tiempo de reacción requerido es de 14 h y el compuesto amarillo se obtiene con un 78% de rendimiento. Descompone a 187 °C.

El espectro IR en estado sólido, registrado en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se encuentra en la figura 82. Las figuras 83 y 84 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



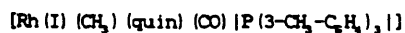
El compuesto, de color naranja, obtenido con un rendimiento del 74%, requiere un tiempo de reacción de 17 h, y descompone sin fundir a 212 °C.

El espectro IR de la muestra en pastilla de KBr, registrado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 85. Las figuras 86 y 87 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



El compuesto naranja se obtiene, después de 17 h de reacción, con un 70% de rendimiento. Descompone sin fundir 205 °C.

Las figuras 88, 89 y 90 muestran respectivamente los espectros IR (KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) y de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



El compuesto de color amarillo, cuya temperatura de descomposición es de 232 °C, se obtiene con un rendimiento del 75% después de 14 h de reacción.

La figura 91 recoge el espectro IR de esta especie, registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se muestran en las figuras 92 y 93 respectivamente.

### III. 2. 11. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$

(R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl, 3- $\text{CH}_3$ ).

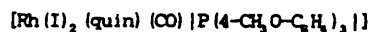
#### Procedimiento general de síntesis

Los compuestos se han obtenido por reacción en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a temperatura ambiente y bajo nitrógeno, de 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 64.5 mg; R = 4- $\text{CH}_3$ , 3- $\text{CH}_3$ , 60.7 mg; R = 4-F, 61.9 mg; R = 4-Cl, 67.3 mg) con 0.12 mmol (25.4 mg) de  $\text{I}_2$ . Las disoluciones pasan de amarillo o naranja a marrón oscuro. La adición de  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano conduce a la precipitación de sólidos de color marrón, que se filtran y se lavan con  $\text{Et}_2\text{O}$  hasta que el filtrado pase incoloro. Se recristalizan de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  y se secan a vacío.

Los compuestos son moderadamente solubles en los disolventes orgánicos polares habituales y no conductores en disolución de  $\text{CHCl}_3$ . Son estables en estado sólido, mientras que en disolución sufren procesos de

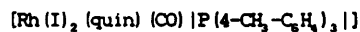
decarbonilación.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recogidos en la tabla 19 (Pág. 141).



El compuesto se obtiene con rendimiento del 76% después de 90 min. de reacción. Su temperatura de descomposición es de 185 °C.

El espectro IR, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 94. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se muestran en las figuras 95 y 96 respectivamente.



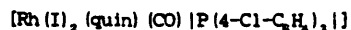
El compuesto se obtiene, después de 2 h de reacción, con un 78% de rendimiento. Descompone sin fundir a 190 °C.

El espectro IR del compuesto, tomado en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 97. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , registrados en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se recogen en las figuras 98 y 99 respectivamente.



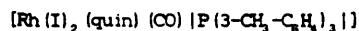
El compuesto se obtiene, con un 75% de rendimiento, después de 3 h de reacción. Descompone sin fundir a 235 °C.

La figura 100 muestra el espectro IR del compuesto, tomado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr. En la figura 101 se encuentra el espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .



Compuesto obtenido con un 68% de rendimiento después de 3 h de reacción. Su temperatura de descomposición es de 195 °C.

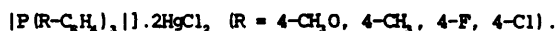
La figura 102 muestra el espectro IR del complejo, tomado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr. El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  está recogido en la figura 103.



El tiempo de reacción necesario para la obtención de este compuesto es de 2 h, y se obtiene con un 72% de rendimiento. Su temperatura de descomposición es de 202 °C.

En la figura 104 se recoge el espectro del compuesto en pastilla de KBr, en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Las figuras 105 y 106 muestran respectivamente los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , registrados en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

### III. 2. 12. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgCl})(\text{quin})(\text{CO})$



#### Procedimiento general de síntesis

Todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, utilizando acetona como medio de reacción.

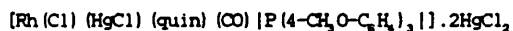
Los compuestos se han obtenido por reacción de 0.10 mmol de

$[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ , 65.4 mg;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ , 60.7 mg;  $\text{R} = 4\text{-F}$ , 61.9 mg;  $\text{R} = 4\text{-Cl}$ , 68.8 mg) con 0.30 mmol de  $\text{HgCl}_2$  (81.2 mg). Después del

tiempo correspondiente de reacción (especificado en cada caso) la mezcla se filtra sobre Kieselguhr para eliminar la pequeña cantidad de sólido en suspensión. El filtrado, de color amarillo, se concentra a presión reducida hasta la mitad de su volumen. La adición de Et<sub>2</sub>O frío conduce en todos los casos a la precipitación de sólidos amarillo-naranja que se filtran, se lavan con Et<sub>2</sub>O y se recrystalizan en acetona/Et<sub>2</sub>O-hexano.

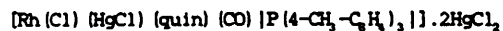
Los compuestos presentan baja solubilidad en los disolventes orgánicos polares habituales y son no conductores en disolución de acetona 10<sup>-4</sup>M. Son relativamente estables en estado sólido, mientras que en disolución se descomponen dando lugar a la formación de mercurio metálico.

Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos compuestos, así como los tiempos de reacción, están recopilados en la tabla 23 (pág. 173).



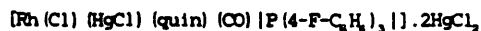
El tiempo de reacción requerido es de 1 h y el compuesto se obtiene con un 78% de rendimiento.

El espectro IR, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200 cm<sup>-1</sup>, se recoge en la figura 107. Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P, registrados en disolución de (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, se muestran en las figuras 108 y 109 respectivamente.



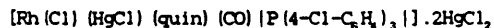
El compuesto se obtiene, después de 90 min. de reacción, con un 72% de rendimiento.

El espectro IR de esta especie, registrado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 110.



El tiempo de reacción necesario para la obtención de este compuesto es de 7 h, y el rendimiento del 73%.

La figura 111 recoge el espectro IR de este derivado, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .



El compuesto se obtiene, con un rendimiento del del 65%, después de 7 h de reacción.

En la figura 112 se reproduce el espectro IR del complejo, registrado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr.

### III. 2. 13. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{SCN})(\text{HgSCN})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

(R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 4- $\text{CH}_3$ , 4-F, 4-Cl).

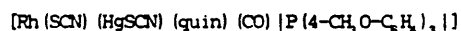
#### Procedimiento general de síntesis

La adición a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno de 0.11 mmol (34.8 mg) de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  a una suspensión en acetona de 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (R = 4- $\text{CH}_3\text{O}$ , 65.4 mg; R = 4- $\text{CH}_3$ , 60.7 mg), conduce a la total disolución del producto del partida. De forma análoga, la adición de la misma cantidad de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  a una disolución en acetona de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  (R = 4-F, 61.9 mg; R = 4-Cl, 68.8 mg), conduce a

un cambio rápido en el color de la disolución, de amarillo a naranja intenso. La mezcla de reacción se mantiene 5 min. en agitación y se filtra sobre Kieselghuir para eliminar el ligero exceso de derivado mercurico. El filtrado se concentra a presión reducida hasta la mitad de su volumen. Los compuestos se separan en forma sólida por adición de Et<sub>2</sub>O frío, se filtran bajo nitrógeno, se lavan con Et<sub>2</sub>O frío y se recrystalizan de acetona/Et<sub>2</sub>O-hexano.

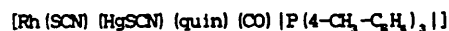
Las especies obtenidas son poco solubles en disolventes polares y se comportan como no electrolitos en disolución de acetona 10<sup>-4</sup>M. Son relativamente estables al aire una vez aisladas, si bien en disolución bajo nitrógeno descomponen rápidamente con formación de mercurio metálico.

Los datos del análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recopilados en la tabla 23 (pág. 173).



El compuesto, de color naranja, se obtiene con un 80% de rendimiento.

El espectro IR del compuesto en pastilla de KBr, tomado en el intervalo 4000-200 cm<sup>-1</sup> se muestra en la figura 113. La figura 114 recoge el espectro de RMN<sup>-1</sup>H de esta especie, tomado en disolución de (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO.



El compuesto es un sólido de color naranja que se obtiene con un rendimiento del 76%.

El espectro IR del compuesto, mostrado en la figura 115, ha sido tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200 cm<sup>-1</sup>.

[Rh(SCN) (HgSCN) (quin) (CO) |P(4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>|]

-----

El compuesto presenta color amarillo-naranja y el rendimiento de la reacción es del 75%.

La figura 116 muestra su espectro IR, registrado en la región 4000-200 cm<sup>-1</sup> en pastilla de KBr.

[Rh(SCN) (HgSCN) (quin) (CO) |P(4-Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>|]

-----

Sólido de color amarillo-naranja que se obtiene con un 65% de rendimiento.

El espectro IR del compuesto en pastilla de KBr, registrado en el intervalo 4000-200 cm<sup>-1</sup>, está recogido en la figura 117.

### III. 2. 14. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS [Rh(CN) (HgCN) (quin) (CO) |P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>|]

(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl).

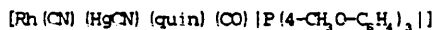
#### Procedimiento general de síntesis

El tratamiento a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno de una suspensión o disolución, en la mínima cantidad posible de acetona, de 0.10 mmol de [Rh(quin) (CO) |P(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>|] (R = 4-CH<sub>3</sub>O, 65.4 mg; R = 4-CH<sub>3</sub>, 60.7 mg; R = 4-F, 61.9 mg; R = 4-Cl, 68.8 mg) con 0.11 mmol (27.8 mg) de Hg(CN)<sub>2</sub> conduce a la obtención de una disolución de color amarillo intenso. La mezcla de reacción se mantiene en agitación 15 min. y se filtra rápidamente sobre Kieselghür, antes de que la solución adquiriera tono verdoso. La adición de Et<sub>2</sub>O frío conduce a la obtención de sólidos amarillos que se filtran bajo nitrógeno, se lavan con Et<sub>2</sub>O frío y se secan a vacío.



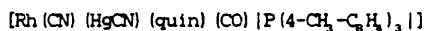
Los compuestos obtenidos son neutros en disolución de acetona  $10^{-4}M$  y poco solubles en disolventes orgánicos polares. Son relativamente estables en estado sólido guardados bajo nitrógeno, y descomponen rápidamente en disolución originando mercurio metálico.

Los datos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recopilados en la Tabla 23 (pág. 173).



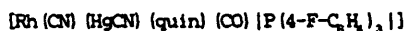
El rendimiento de la reacción es del 65%.

El espectro IR del compuesto, que se muestra en la figura 118, ha sido registrado en el intervalo  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de KBr.



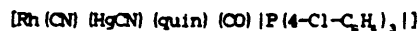
El compuesto se obtiene con un rendimiento del 65%.

La figura 119 recoge el espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$ .



La reacción de obtención de este compuesto transcurre con un 60% de rendimiento.

El espectro IR de esta especie, mostrado en la figura 120, se ha registrado en la región  $4000-200\text{ cm}^{-1}$  en pastilla de KBr.



El rendimiento del proceso de síntesis de este derivado es del 58%.

La figura 121 muestra el espectro IR en pastilla de KBr del compuesto, registrado en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

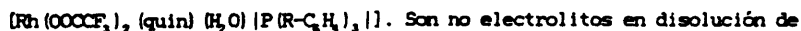
### III. 2. 15. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3) (\text{HgOOCF}_3) (\text{quin}) (\text{CO})$



#### Procedimiento general de síntesis

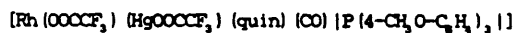
Los compuestos se obtienen por reacción, a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno, de 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin}) (\text{CO}) \{ \text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3 \}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ , 65.4 mg;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ , 60.7 mg;  $\text{R} = 4\text{-F}$ , 61.9 mg;  $\text{R} = 4\text{-Cl}$ , 68.8 mg) en disolución o suspensión de acetona con 0.20 mmol de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$  (85.3 mg). Se observa en todos los casos un cambio en el color de la disolución, de amarillo o naranja a amarillo claro. La mezcla de reacción se mantiene 2 h en agitación, momento en el que se forma  $\text{Hg}^0$  como consecuencia de la descomposición del exceso de  $\text{Hg}(\text{OOCF}_3)_2$ . Se filtra sobre Kieselghür para eliminar el  $\text{Hg}^0$  y el filtrado se concentra a presión reducida hasta eliminar aproximadamente las dos terceras partes de disolvente. La adición de mezcla fría  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano conduce a la obtención de sólidos de color amarillo, que se filtran bajo nitrógeno, se lavan con  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano y se secan a vacío.

Los compuestos son estables al aire en estado sólido, si bien en disolución evolucionan hacia las especies



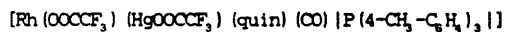
acetona y solubles en los disolventes orgánicos polares.

Los datos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recopilados en la Tabla 25 (pág. 191).



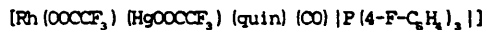
La reacción transcurre con un 80% de rendimiento.

El espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 122. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se recogen en las figuras 123 y 124 respectivamente.



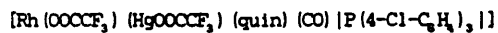
El compuesto se obtiene con un 80% de rendimiento.

El espectro IR de esta especie, mostrado en la figura 125, se ha registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .



El rendimiento del proceso de síntesis de este compuesto es del 75%.

La figura 126 recoge el espectro IR de este compuesto, tomado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .



El compuesto se obtiene con un 65% de rendimiento.

El espectro IR de este derivado, recogido en la figura 127, ha sido registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

III. 2. 16. OBTENCION DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 $(\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl})$ .

#### Procedimiento general de síntesis

Las disoluciones en atmósfera de nitrógeno de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{HgOOCF}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  en acetona/ $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, conducen a la formación gradual de un depósito de mercurio metálico que se elimina por decantación. Las disoluciones amarillas resultantes dan lugar después de un tiempo (especificado a continuación en cada caso) a la formación de cristales amarillos estables de  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , los cuales se filtran, se lavan con n-hexano y se secan a vacío.

Los datos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las nuevas especies están recogidos en la tabla 25 (pág. 191).

$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$

-----

El compuesto necesita 7 días para cristalizar, y se obtiene con un rendimiento del 30%.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de esta especie, tomado en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se muestra en la figura 128.

$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

---

El compuesto cristaliza después de 3 días con un rendimiento de 25%.

El espectro IR, recogido en la figura 129, se ha registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

La estructura cristalina de esta especie se muestra en la figura XII (pág. 195).

$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

---

El compuesto se obtiene en forma cristalina después de 2 días, con un 25% de rendimiento.

La figura 130 recoge el espectro IR de esta especie, registrado en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr. El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se muestra en la figura 131.

$[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)_3\}]$

---

El compuesto cristaliza después de 2 días, y se obtiene con un 30% de rendimiento.

El espectro IR de este derivado, registrado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 132.

III. 2. 17. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$   
 $(\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}, 4-\text{CH}_3, 4-\text{F})$ .

Procedimiento general de síntesis

A una suspensión en etanol absoluto de 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ , 65.4 mg;  $\text{R} = 4-\text{CH}_3$ , 60.7 mg;  $\text{R} = 4-\text{F}$ , 61.9 mg) se le añaden, en atmósfera de nitrógeno, 0.15 mmol (46.9 mg) de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$ . La mezcla de reacción se mantiene en agitación a reflujo durante 90 minutos. A continuación se enfría la disolución amarilla resultante, se filtra sobre Kieselghür y se concentra a presión reducida hasta sequedad. El sólido amarillo se redissuelve en acetona y se vuelve a filtrar. La adición al filtrado de  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano fríos conduce a la precipitación de sólidos amarillos que se filtran bajo nitrógeno, se lavan con  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano y se secan a vacío.

Los compuestos obtenidos son solubles en disolventes orgánicos polares, no electrolitos en disolución de acetona y relativamente estables en estado sólido, manifestando una acusada tendencia a perder mercurio en disolución.

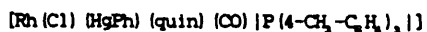
Los datos de análisis elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno de estos derivados están recopilados en la tabla 28 (pág. 221).



El compuesto se obtiene con un 60% de rendimiento.

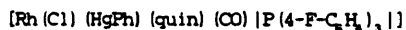
El espectro IR, registrado en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$  en pastilla de KBr, se muestra en la figura 133. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  de este derivado, ambos en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , están recogidos en las figuras 134 y

135 respectivamente.



El proceso de obtención de este derivado transcurre con un rendimiento del 60%.

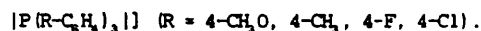
La figura 136 muestra el espectro IR del compuesto, tomado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .



La reacción transcurre con un 50% de rendimiento.

El espectro IR del compuesto, mostrado en la figura 137, se ha registrado en pastilla de KBr en el intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .

### III. 2. 18. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})$



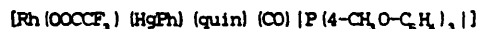
#### Procedimiento general de síntesis

Los compuestos se obtienen por reacción en acetona, a temperatura ambiente y en atmósfera de nitrógeno, de 0.10 mmol de  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}$ , 65.4 mg;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ , 60.7 mg;  $\text{R} = 4\text{-F}$ , 61.9 mg;  $\text{R} = 4\text{-Cl}$ , 68.8 mg) con exceso de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$ . Después de agitar durante el tiempo necesario las mezclas de reacción (especificados a continuación en cada caso), de color amarillo claro, se filtran a través de Kieselghuir para eliminar el  $\text{Hg}^0$ . En cada caso se concentra la disolución a presión reducida y a continuación se añade una mezcla de  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano fría, lo que conduce a la

precipitación de sólidos de color amarillo, que se filtran, se lavan con hexano y se secan a vacío.

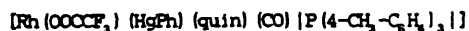
Los nuevos compuestos son solubles en disolventes orgánicos polares, no conductores en disolución de acetona y estables al aire en estado sólido. En disolución experimentan una lenta evolución, con pérdida de Hg y CO, hacia la formación de las especies mononucleares  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ .

Los datos analíticos de estos derivados están recopilados en la tabla 28 (pág. 221).



Para la obtención de este compuesto es necesario un 50% de exceso de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCCH}_3)$  (0.15 mmol, 58.6 mg). El tiempo de reacción requerido es de 55 min., y el rendimiento de la misma del 85%.

El espectro IR de este derivado, tomado en pastilla de KBr en la región  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 138. Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  en disolución de  $\text{CDCl}_3$  se muestran en las figuras 139 y 140 respectivamente. En la figura 141 se encuentra recogido el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de esta especie, también en disolución de  $\text{CDCl}_3$ .

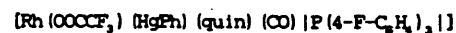


Para la obtención de este compuesto es necesario un 10% de exceso de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCCH}_3)$  (0.11 mmol, 43.0 mg). El rendimiento del proceso de síntesis es del 80% y el tiempo de reacción de 30 min.

El espectro IR del sólido en pastilla de KBr, registrado en el

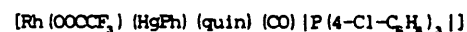


intervalo 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ , se recoge en la figura 142.



La reacción, cuyo tiempo es de 70 min., se lleva a cabo con un 75% de exceso de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$  (0.175 mmol, 68.4 mg). El compuesto se obtiene con un 80% de rendimiento.

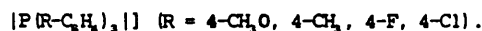
En la figura 143 se recoge el espectro IR de esta especie, registrado en pastilla de KBr en la región 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ .



La obtención de este compuesto, con un 75% de rendimiento, requiere 85 min. de tiempo de reacción y un 100% de exceso de  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{OOCF}_3)$  (0.20 mmol, 78.1 mg).

Su espectro IR (KBr, 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) se muestra en la figura 144.

### III. 2. 19. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})$



#### Procedimiento general de síntesis

Las disoluciones en acetona/ $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano bajo atmósfera de nitrógeno de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  conducen a la formación gradual de un depósito de  $\text{Hg}^0$  que se elimina por decantación. Las disoluciones amarillas resultantes dan lugar a la formación de cristales amarillos de  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-F}, 4\text{-Cl}$ ), que se filtran, se lavan con n-hexano y se secan a vacío.

Los nuevos derivados organometálicos son estables al aire y solubles en los disolventes orgánicos habituales.

Los tiempos de cristalización requeridos en cada caso (6 - 2 días), así como los rendimientos obtenidos (35 - 30%) y los datos de los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno están especificados en la tabla 28 (pág. 221).

El espectro IR del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , tomado en pastilla de KBr en la región  $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ , se muestra en la figura 145.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$  del derivado  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , registrados en disolución de  $\text{CDCl}_3$ , se recogen en las figuras 146, 147 y 148 respectivamente.

La estructura cristalina de la especie  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se muestra en la figura XVI (pág. 225).

### III. 3. TECNICAS INSTRUMENTALES

#### III. 3. 1. ANALISIS ELEMENTAL.

La determinación del contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno de los productos aislados ha sido realizada por "Elemental Micro-Analysis Ltd." (Devon, Gran Bretaña).

#### III. 3. 2. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD.

Se han realizado a temperatura ambiente en un conductímetro Philips PR9500, con una célula de medida PR9512/00, en disoluciones de acetona o  $\text{CHCl}_3$ .

#### III. 3. 3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Los espectros IR se han registrado en la región comprendida entre 4000 y  $200\text{ cm}^{-1}$ , en espectrofotómetros Perkin-Elmer 325 y Perkin-Elmer 1300.

Las muestras han sido preparadas en pastilla de KBr y en algunos casos en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , utilizando una célula de 0.05 mm.

#### III. 3. 4. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  se han registrado a

temperatura ambiente en un aparato Varian XR-300, trabajando a 299.95 MHz para  $^1\text{H}$ , 75.43 MHz para  $^{13}\text{C}$ , y 121.42 MHz para  $^{31}\text{P}$ . En algunos casos se han registrado espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  en un aparato Varian FT-80A, trabajando a 32.04 MHz.

Para los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se ha utilizado TMS como referencia interna, y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) como referencia externa para los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$ .

Los disolventes empleados han sido  $\text{CDCl}_3$  y  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$  han sido registrados con desacoplamiento protónico.

### III. 3. 5. ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Los espectros de masas se han registrado en un aparato VG Micromass 7070.

### III. 3. 6. DIFRACCION DE RAYOS X DE MONOCRISTAL.

Las estructuras cristalinas presentadas en esta memoria han sido resueltas en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, con un difractómetro automático Enraf-Nonius CAD4-F.

#### IV. CONCLUSIONES

- Se ha sintetizado el complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  por dos vías de síntesis diferentes a la descrita en la bibliografía.

El primer método, que consiste en la sustitución del ligando diolefínico NED por monóxido de carbono en el complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$ , supone un alto rendimiento en la especie buscada.

El segundo método, que implica la sustitución del ligando acetilacetato por el ligando 2-quinaldinato en el compuesto  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ , elimina el uso de monóxido de carbono como reactivo de síntesis, además de proporcionar un rendimiento cuantitativo en la especie  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ .

- La adición de ligandos fosfina monodentados  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ ) al complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$ , en proporción molar 1:1, conduce a productos de sustitución de fórmula general  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

El color de los complejos sugiere que a pesar de las características electrónicas de los ligandos fosfina, en ningún caso existe interacción metal-metal. Los requerimientos estéricos parecen ser el factor determinante de la ausencia de este tipo de interacciones en estos complejos.

- Los nuevos complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  se han aislado como una única especie o como mezcla de isómeros, dependiendo de la naturaleza del ligando fosfina presente. Ello ha sido determinado por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ .

Así, para los derivados que contienen fosfinas alquilsustituídas  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $3-\text{CH}_3$ ,  $2-\text{CH}_3$ ), se sugiere una disposición trans de las mismas respecto del nitrógeno del ligando 2-quinaldinato. Sin embargo, los complejos que contienen fosfinas halogenadas,  $\text{P}(4-\text{F}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  y  $\text{P}(4-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , se presentan en dos formas isómeras diferentes, atribuidas a una disposición

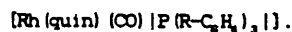
trans de las mismas a los átomos de nitrógeno o de oxígeno del 2-quinaldinato respectivamente.

- A partir de los valores de las tensiones  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los espectros IR de los complejos, se ha establecido el siguiente orden de capacidad electrodonante de los ligandos P-dadores:  $\text{P}(\text{2-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(\text{4-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(\text{3-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3 \approx \text{P}(\text{4-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(\text{4-F-C}_6\text{H}_4)_3 > \text{P}(\text{4-Cl-C}_6\text{H}_4)_3$ , el cual es consistente con la variación de la basicidad de Brønsted de los mismos sólo en el caso de los ligandos  $\text{P}(\text{4-R-C}_6\text{H}_4)_3$ , de análogas características estéricas.

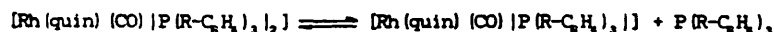
- De los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})|\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3|]$  se deduce un incremento en el valor de  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  a medida que disminuye la capacidad electrodonante de los sustituyentes de los ligandos fosfina para-sustituídos, consistente con el hecho de que la mayor donación neta ocurre en los ligandos conteniendo halógeno como sustituyente, y siendo el ligando CO el responsable de compensar dicha variación.

- La adición de  $\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{4-CH}_3\text{O}, \text{4-CH}_3, \text{4-F}, \text{4-Cl}, \text{3-CH}_3$ ) a los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})|\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3|]$  o  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  en proporción estequiométrica 1:1 o 2:1 respectivamente, ha dado lugar a la formación de las nuevas especies pentacoordinadas  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})|\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3|_2]$ , consideradas como intermedios en la formación de los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})|\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3|_2]$ . El aislamiento de dichas especies, normalmente propuestas como intermedios de reacción, parece ser favorecido por la naturaleza del ligando 2-quinaldinato.

- Los complejos anteriores,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})|\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3|_2]$ , evolucionan en disolución hacia los compuestos planocuartados de partida



En base a los datos obtenidos a partir de sus espectros de RMN se propone un equilibrio del tipo



para las disoluciones de los complejos anteriores.

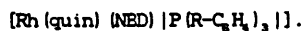
- Se ha determinado que el complejo planoc cuadrado  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  constituye un precursor más adecuado que el  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})_2]$  para la obtención de las especies  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$ .

La formación de estas especies tiene lugar a través de la reacción del compuesto mencionado,  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$ , con los ligandos  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ ,

(R = 4-CH<sub>3</sub>O, 4-CH<sub>3</sub>, 4-F, 4-Cl) en relación estequiométrica 1:2.

Los nuevos complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}_2]$  no han manifestado la presencia de interacciones metal-metal, a pesar de la alta densidad electrónica proporcionada por los dos ligandos  $\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3$ , coordinados al átomo de rodio. Una vez más, parece que los requerimientos estéricos sean los responsables de la ausencia de este tipo de interacciones en los complejos estudiados.

- Cuando la reacción del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})]$  con los ligandos fosfina antes mencionados se lleva a cabo en una relación estequiométrica 1:1, se obtienen especies diferentes, caracterizadas como



La coordinación bidentada de los ligandos 2-quin y NED, confirmada por espectroscopias IR y de RMN-<sup>1</sup>H, establece la naturaleza pentacoordinada del átomo de rodio en los compuestos aislados.

- Los espectros de RMN-<sup>31</sup>P de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NED})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  muestran un diferente comportamiento en disolución, en función de



la naturaleza del ligando  $P(R-C_6H_5)_3$ . Cuando los complejos contienen los ligandos  $P(4-CH_3O-C_6H_5)_3$  y  $P(4-CH_3-C_6H_5)_3$ , las especies mantienen sus características de coordinación; sin embargo, los complejos con  $P(4-F-C_6H_5)_3$  y  $P(4-Cl-C_6H_5)_3$ , presentan un equilibrio de disociación,

$$[Rh(quin)(NBD)[P(R-C_6H_5)_3]_2] \rightleftharpoons [Rh(quin)(NBD)] + P(R-C_6H_5)_3,$$

análogo al observado en las especies  $[Rh(quin)(CO)[P(R-C_6H_5)_3]_2]$ .

- Los complejos  $[Rh(quin)(NBD)[P(R-C_6H_5)_3]_2]$  se postulan como especies intermedias de la reacción de sustitución



Para ellas se sugiere un mecanismo asociativo cuando  $R = 4-CH_3O$  o  $4-CH_3$ , y un mecanismo de intercambio cuando  $R = 4-F$  o  $4-Cl$ , en función de la ya comentada estabilidad en disolución de las especies pentacoordinadas.

- Se han llevado a cabo las reacciones de los complejos  $[Rh(quin)(CO)_2]$  y  $[Rh(quin)(NBD)]$  frente a los ligandos fósforo-dadores bidentados  $dppe$  (1,2bis(difenil)fosfinoetano) y  $dppm$  (bis(difenil)fosfinometano).

En todos los casos, dependiendo de la relación estequiométrica complejo/ligando (P-P) dador empleada, 2:1 o 1:1, han podido aislarse complejos dinucleares o mononucleares, en los que los ligandos difosfina actúan respectivamente como puente o bidentados.

- La reacción del complejo  $[Rh(quin)(CO)_2]$  con  $dppe$  o  $dppm$  en relación estequiométrica 2:1, da lugar a la sustitución de uno solo de los dos grupos monóxido de carbono de la especie dicarbonílica de partida. Los compuestos obtenidos se formulan como las especies dinucleares  $[Rh_2(quin)_2(CO)_2(\mu-P)]$ , en base a sus datos analíticos y espectroscópicos.

- Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}$  de las nuevas especies dinucleares evidencian la ausencia de enlaces metal-metal, en función del valor nulo de las constantes de acoplamiento Rh-Rh, y son consistentes con la presencia de dos unidades Rh(quin)(CO) en las que el átomo metálico completaría su coordinación planocuadrada con un átomo de fósforo de un ligando difosfina, que actuaría como puente entre ambas.

Por otra parte, la presencia de interacciones metal-metal en estado sólido no ha sido descartada para el complejo  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppm})]$ , el cual presenta un intenso color oscuro y brillo metálico, a diferencia del color amarillo de su homólogo  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{CO})_2(\mu\text{-dppe})]$ .

- Especies bimetalicas del tipo  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{NBD})_2(\mu\text{-P}\widehat{\text{P}})]$  han sido obtenidas por reacción del complejo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{NBD})]$  con los ligandos difosfina dppe y dppm, en relación estequiométrica 2:1. Los resultados espectroscópicos (IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ ) permiten atribuir una coordinación análoga a cada átomo de rodio, determinada por los ligandos NBD y 2-quin, de naturaleza bidentada, y por uno de los átomos de fósforo de los ligandos difosfina, que actúan como puente entre los dos metales.

- Complejos del tipo  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{P}\widehat{\text{P}})]$  ( $(\text{P}\widehat{\text{P}}) = \text{dppe}, \text{dppm}$ ) han sido obtenidos a través de reacciones de sustitución de ligandos CO o NBD en los diferentes quinaldinatocomplejos de rodio(I)  $[\text{Rh}(\text{quin})\text{L}_2]$  ( $\text{L}_2 = \text{NBD}, 2 \text{ CO}$ ) o  $[\text{Rh}_2(\text{quin})_2(\text{L})_2(\mu\text{-P}\widehat{\text{P}})]$  ( $\text{L} = \text{NBD}, \text{CO}$ ).

La mayor labilidad del ligando NBD respecto al CO permite obtener mayores rendimientos de los productos de reacción, en menores tiempos de la misma, cuando se utilizan las especies diolefinicas de partida.

Un equilibrio en disolución, entre la especie monómera  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{dppm})]$  y su dímica relacionada, se propone cuando el ligando difosfina es dppm.

- Los compuestos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ,  $3-\text{CH}_3$ ) adicionan oxidativamente  $\text{I}_2$  o  $\text{CH}_3\text{I}$  dando lugar a las especies hexacoordinadas  $[\text{Rh}(\text{I})_2(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  y  $[\text{Rh}(\text{I})(\text{CH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  respectivamente. Una disposición trans de los grupos adicionados se postula en todos los casos.

Los anteriores complejos hexacoordinados de rodio(III) presentan mayores valores de  $\Delta\delta(^{31}\text{P})$  cuanto mayor es la naturaleza electrodonante de los sustituyentes de los anillos fenilo de los ligandos fosfina. Este comportamiento, contrario al encontrado en los complejos planocuartados de partida, es explicado en términos del aumento en el estado de oxidación formal del átomo de rodio, al pasar de la especie inicial a la especie hexacoordinada.

- Las reacciones de los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ) con  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{CN}$ ) han dado lugar en todos los casos a nuevos compuestos de adición oxidativa  $[\text{Rh}(\text{X})(\text{HgX})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]\cdot n\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 2$ ;  $\text{X} = \text{SCN}$ ,  $\text{CN}$ ,  $n = 0$ ). Los datos de espectroscopía IR y de RMN- $^{31}\text{P}$  indican un estado formal de oxidación +3 para el átomo de rodio, y la existencia de enlace Rh-Hg. Los derivados de  $\text{HgCl}_2$  presentan moléculas adicionales del mismo, unidas a través de un sistema de interacciones  $\text{HgX}\cdots\text{X}$ , que parecen ser responsables de la mayor estabilidad de los complejos.

Interacciones de los grupos carboxilato a través del oxígeno no coordinado con otros centros metálicos son también sugeridas en estas especies.

- Nuevos complejos de adición oxidativa del tipo  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ) han sido obtenidos por reacciones de los substratos planocuartados  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-$

$-\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$  con el derivado organomercurio  $\text{Hg}(\text{Ph})(\text{Cl})$ .

Los datos espectroscópicos justifican una escisión de la molécula adicionada en los grupos  $\text{HgPh}$  y  $\text{Cl}$ , y su consecuente adición trans a los compuestos de partida.

- En todos los casos estudiados, los productos resultantes de la adición oxidativa de moléculas del tipo  $\text{XY}$  ( $\text{X} = \text{Y} = \text{I}$ ;  $\text{X} = \text{I}$ ,  $\text{Y} = \text{CH}_3$ ;  $\text{X} = \text{HgCl}$ ,  $\text{HgPh}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ ;  $\text{X} = \text{HgCN}$ ,  $\text{Y} = \text{CN}$ ;  $\text{X} = \text{HgSCN}$ ,  $\text{Y} = \text{SCN}$ ) a los complejos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ , muestran una relación lineal entre los valores de las frecuencias  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y la suma de las afinidades electrónicas de los grupos adicionados, lo cual es consistente con la postulada adición trans de los mismos.

- Se ha puesto de manifiesto una mayor reactividad de los complejos monocarbonílicos de rodio(I) con  $\text{Hg}(\text{OOCCH}_3)_2$  respecto a los anteriormente mencionados compuestos de mercurio(II).

En todos los casos los productos formados,  $[\text{Rh}(\text{OOCCH}_3)_2(\text{HgOOCCH}_3)(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ) son consistentes con el aumento del estado formal de oxidación del átomo de rodio, producido por la adición de los grupos  $\text{HgOOCCH}_3$  y  $\text{OOCCH}_3$ .

Los compuestos presentan una coordinación monodentada de los grupos  $\text{OOCCH}_3$  a los metales rodio y mercurio, sin que se descarte la posibilidad de débiles interacciones entre centros metálicos distintos a través de dicho grupo.

Mezclas de isómeros en disolución han sido evidenciadas a través del estudio por espectroscopia de RMN- $^{31}\text{P}$ .

Las disoluciones en  $\text{CHCl}_3$  o acetona de los anteriores productos de adición oxidativa evolucionan, con desprendimiento de  $\text{CO}$  y eliminación de mercurio metálico, dando lugar a nuevos productos que han sido caracterizados como los

complejos de rodio (III)  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

- La resolución de la estructura cristalina de uno de estos derivados,  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)_2(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ , ha puesto de manifiesto una coordinación octaédrica distorsionada para el átomo de rodio. El plano ecuatorial es ocupado por los átomos de nitrógeno y oxígeno del ligando 2-quinaldinato y dos grupos trifluoroacetato O-coordinados; el ligando  $\text{P}(4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)_3$  se sitúa en una de las posiciones apicales, mientras que la otra es ocupada por una molécula de agua, la cual a su vez, forma dos enlaces de hidrógeno, uno de ellos asimétricamente bifurcado, con los oxígenos de tres grupos carboxilato, inter e intramolecularmente.

- Los complejos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ) han sido obtenidos mediante las reacciones de adición oxidativa de  $\text{HgPh}(\text{OOCF}_3)$  a los complejos monocarbonílicos  $[\text{Rh}(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

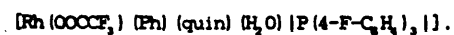
La coordinación de los grupos  $\text{OOCF}_3$  y  $\text{HgPh}$  al átomo de rodio es evidenciada a través de los datos de espectroscopia IR y de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$ , y justifica el incremento en dos unidades en el estado de oxidación formal del átomo de rodio sobre las especies de partida.

Una adición trans y/o cis de ambos grupos se propone para justificar la formación de mezclas de isómeros en los productos de reacción.

- Nuevos complejos de rodio (III), caracterizados como las especies  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ( $\text{R} = 4-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $4-\text{CH}_3$ ,  $4-\text{F}$ ,  $4-\text{Cl}$ ), han sido obtenidos a partir de la evolución en disolución de acetona o  $\text{CHCl}_3$  de los anteriores complejos  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4)_3\}]$ .

La formación de enlaces  $\sigma\text{-Rh-Ph}$  ha sido evidenciada a través de la resolución

de la estructura cristalina de uno de los complejos obtenidos,



La obtención de compuestos organometálicos con enlace  $\sigma$ -Rh-Ph utilizando como intermedios derivados del tipo  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{HgPh})(\text{quin})(\text{CO})\{\text{P}(\text{R-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  descritos en este trabajo, constituye un interesante método de preparación de este tipo de compuestos.

- La resolución de la estructura cristalina del compuesto  $[\text{Rh}(\text{OOCF}_3)(\text{Ph})(\text{quin})(\text{H}_2\text{O})\{\text{P}(4\text{-F-C}_6\text{H}_4)_3\}]$  ha puesto de manifiesto un entorno octaédrico para el átomo de rodio, constituido por los átomos de nitrógeno y uno de los oxígenos del ligando 2-quinaldinato, un grupo  $\text{OOCF}_3$  y un ligando fosfina ocupando el plano ecuatorial; situándose en las posiciones apicales el grupo  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\sigma$  enlazado al átomo de rodio, y una molécula de agua respectivamente.

La molécula de agua presenta enlaces de hidrógeno inter e intramoleculares con dos grupos carboxilato de los ligandos 2-quinaldinato y  $\text{OOCF}_3$ , respectivamente.

## V. BIBLIOGRAFIA

- 1.- F. Bonati, G. Wilkinson; J. Chem. Soc., (1964) 3156.
- 2.- F. Bonati, R. Ugo; Chim. Ind. (Milan), 46 (1964) 1435.
- 3.- F. Bonati, R. Ugo; J. Organomet. Chem., 7 (1967) 167.
- 4.- J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, S.S. Basson, J.S. van Vollenhoven, T.I.A. Gerber; Inorg. Chim. Acta, 25 (1977) L63.
- 5.- F. Bonati, G. Distefano, G. Innorta, G. Minghetti, S. Pignataro; Z. Anorg. Allg. Chem., 386 (1971) 107.
- 6.- J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, J.S. van Vollenhoven, A.I. Pieterse; J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 61.
- 7.- J.G. Leipoldt, L.D.C. Bok, S.S. Basson, T.I.A. Gerber; Inorg. Chim. Acta, 34 (1979) L293.
- 8.- F. Huk, A. Skapski; J. Cryst. Mol. Struct., 4 (1974) 411.
- 9.- N.A. Bailey, E. Coates, G.B. Robertson, F. Bonati, R. Ugo; Chem. Commun., (1967) 1041.
- 10.- J.G. Leipoldt, S.S. Basson, L.D.C. Bok, T.I.A. Gerber; Inorg. Chim. Acta, 26 (1978) L35.
- 11.- C.G. Pitt, L.K. Monteith, L.F. Ballard, J.P. Collman, J.C. Morrow, W.R. Poper, D. Ulkü; J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4286.
- 12.- Z. Nagy-Magos, P. Kvintovics, L. Markó; Transition Met. Chem., 5 (1980) 186.
- 13.- K. Goswami, M.M. Singh; Transition Met. Chem., 5 (1980) 83.
- 14.- K. Goswami, M.M. Singh; J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1718.
- 15.- R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, F. Bonati; J. Organomet. Chem., 11 (1968) 159.
- 16.- R.J. Cozens, K.S. Murray, B.O. West; J. Organomet. Chem., 27 (1971) 399.
- 17.- Yu S. Varshavskii, N.N. Kuyazeva, T.G. Cherkasova, N.V. Ivannikova, T.I. Ionina; J. Inorg. Chem., 15 (3) (1970) 367.
- 18.- V.A. Kogan, A.A. Polunir, D.A. Osipov; Zh. Obshch. Khim., 4 (1975) 1196.



- 19.- J.G. Leipoldt, S.S. Basson, C.R. Dennis; *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1981) 121.
- 20.- J.G. Leipoldt, G.J. Lamprecht, D.E. Graham; *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) 123.
- 21.- J.V. Heras, E. Pinilla, M. Martínez; *Polyhedron*, 2 (10) (1983) 1009.
- 22.- R.Usón, L.A. Oro, M. Sanaú, P. Lahuerta, K. Hildenbrand; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1981) 419.
- 23.- D. Dowerah, M.M. Singh; *Transition Met. Chem.*, 1 (1976) 294.
- 24.- D. Dowerah, M.M. Singh; *J. Chem. Res. (S.)*, (1978) 38.
- 25.- A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski; *Inorg. Chim. Acta*, 64 (1982) L267.
- 26.- A.M. Trzeciak, J. Ziolkowski; *Inorg. Chim. Acta*, 96 (1985) 15.
- 27.- Yu S. Varshavskii, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina, V.A. Kormer; *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 107.
- 28.- L.G. Kuzmina, Yu S. Varshavskii, N.G. Bokii, Yu T. Struchkov, T.G. Cherkasova; *Zh. Strukt. Khim.*, 12 (1971) 653.; *J. Struct. Chem.*, 12 (1971) 593.
- 29.- Yu S. Varshavskii, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina; *Zh. Neorg. Khim.*, 17 (1972) 2208.
- 30.- J.G. Leipoldt, E.C. Grobler; *Inor. Chim. Acta*, 72 (1983) 17.
- 31.- J.G. Leipoldt, S.S. Basson, E.C. Grobler, A. Roodt; *Inorg. Chim. Acta*, 99 (1985) 13.
- 32.- J.E. Huheey; "Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity", ed. Harper and Row, New York, 1972.
- 33.- G.J. Lamprecht, J.H. Beetge, J.G. Leipoldt, D.R. de Waal; *Inorg. Chim. Acta*, 113 (1986) 157.
- 34.- G.J. Lamprecht, J.G. Leipoldt, G.J. van Zyl; *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) 31.

- 35.- J.O. Edwards; "Inorganic Reactions Mechanisms", Ed. W.A. Benjamin, Inc., New York - Amsterdam, 1965, p. 63 - 68.
- 36.- P.B. Chock, J. Halpern; J. Amer. Chem. Soc., 88(15) (1966) 3512.
- 37.- R. Usón, L.A. Oro, M.J. Fernández; J. Organomet. Chem., 193(1) (1980) 127.
- 38.- L. Vaska; J. Amer. Chem. Soc., 1 (1968) 335.
- 39.- J. Chatt, B.L. Shaw; J. Chem. Soc. (A), (1966) 1437.
- 40.- M.A. Bennet, R.J.H. Clark, D.L. Milner; Inorg. Chem., 6(9) (1967) 1647.
- 41.- J.P. Collman, C.T. Sears Jr.; Inorg. Chem., 7(1) (1968) 27.
- 42.- A.J. Deeming, B.L. Shaw; J. Chem. Soc. (A), (1969) 597.
- 43.- M. Kubota, D.M. Blake; J. Amer. Chem. Soc., 93(6) (1971) 1368.
- 44.- R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi, S. Cenini; J. Amer. Chem. Soc., 94(21) (1972) 7364.
- 45.- M.F. McGuiggan, D.H. Doughty, L.H. Pignolet; J. Organomet. Chem., 185 (1980) 241.
- 46.- R. Usón, L.A. Oro, M.A. Ciriano, R. González; J. Organomet. Chem., 205 (1981) 259.
- 47.- J.G. Leipoldt, E.C. Steynberg, R. van Eldick; Inorg. Chem., 26 (1987) 3068.
- 48.- C.E. Johnson, R. Eisenberg; J. Amer. Chem. Soc., 107 (1985) 6531.
- 49.- J.V. Heras, E. Pinilla, P. Ovejero; J. Organomet. Chem., 332 (1987) 213.
- 50.- J. Chatt, S.A. Butler; Chem. Commun., (1967) 501.
- 51.- J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson; Chem. Commun., (1965) 131.
- 52.- J. Halpern; Ann. Rev. Phys. Chem., 16 (1965) 103.
- 53.- L. Vaska, R.E. Rhodes; J. Amer. Chem. Soc., 87 (1965) 4970.

- 54.- A. Montelatici, A. van der Eet, J.A. Osborn, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1034.
- 55.- E.R. Tucci; *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 9 (1970) 516.
- 56.- D.F. Steele, T.A. Stephenson; *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2161.
- 57.- I.C. Donek, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2604.
- 58.- J.T. Mague, M.O. Nutt; *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 63.
- 59.- D.M. Barlex, M.J. Hacker, R.D.W. Kemmitt; *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 425.
- 60.- R.W. Johnson, W.R. Muir, D.A. Sweigart; *Chem. Commun.*, (1970) 643.
- 61.- B. Deubzer, H.D. Kaesz; *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3276.
- 62.- C.P. Carey, C.R. Cyr, R.L. Anderson, D.F. Marten; *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3053.
- 63.- K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, S.B. Wild; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2851.
- 64.- A.M. Ciplis, R.J. Gelle, M. Snow; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 35.
- 65.- J.W. McDonald, F. Basolo; *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 492.
- 66.- D.M. Adams, D.J. Cook, R.D.W. Kemmitt; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1067.
- 67.- H. Hock, H. Stuhlmann; *Ber.*, 62B (1929) 431.
- 68.- M.S. Arabi, R. Mathieu, R. Poilblanc; *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) L17.
- 69.- W.H. Morrison Jr., D.N. Hendrickson; *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2912.
- 70.- L.I. Denisovich, N.V. Zakurin, A.A. Bezrukova, S.P. Gubin; *J. Organomet. Chem.*, 81 (1974) 207.
- 71.- J.P. Collman, W.R. Roper; *Chem. Commun.*, (1966) 244.
- 72.- D.J. Cook, J.L. Dawes, R.D.W. Kemmitt; *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1547.
- 73.- K. Dey, H. Warner; *Chem. Ber.*, 112 (1979) 823.
- 74.- J.L. Dawes, R.D.W. Kemmitt; *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 2093.
- 75.- A.J. Oliver, W.A.G. Graham; *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2653.
- 76.- A.I. Gusev, Yu T. Struchkov; *Zh. Strukt. Khim.*, 12 (1971) 1121.

- 77.- I.W. Nowell, D.R. Russell; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 2393.
- 78.- A.R. Sanger; *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 822.
- 79.- M. Cano, J.V. Heras, M. Martínez-Aznar, E. Pinilla, C. Alvarez;  
*Polyhedron*, 8 (8) (1989) 1085.
- 80.- R.S. Nyholm, K. Vrieze; *J. Chem. Soc.*, (1965) 5337.
- 81.- A. Tiripicchio, F.J. Lahoz, L.A. Oro, M.T. Pinillos; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 936.
- 82.- A.R. Sanger; *Inorg. Chim. Acta*, 99 (1985) 95.
- 83.- R.J. Puddephatt; *Chem. Soc. Rev.*, (1983) 99.
- 84.- A.G. Ginzburg, V.N. Setkina, D.N. Kursanov; *Bull. Acad. U.S.S.R.*, (1983) 1155.
- 85.- L.G. Kuzmina, A.G. Ginzburg, Yu T. Struchkov, D.N. Kursanov; *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 327.
- 86.- G.M. Intille, M.J. Braithwaite; *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 645.
- 87.- W.C. Baird, J.H. Surridge; *J. Org. Chem.*, 40 (9) (1975) 1364.
- 88.- Yu S. Varshavskii, T.G. Cherkasova, O.A. Osipov, N.P. Beduyagina, A.D. Garnovskii, R.I. Oglobina, G.K. Mitina, G.N. Liponova; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17 (1972) 726.
- 89.- N. Platzter, N. Gloadstone, R. Bonnaire; *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 455.
- 90.- J.T. Mague, M.O. Nutt; *J. Organomet. Chem.*, 63 (1977) 166.
- 91.- M. Valderrama, L.A. Oro; *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 241.
- 92.- F. Bonati, R. Ugo; *Chim. Ind. (Milan)*, 46 (1964) 1339.
- 93.- Yu S. Varshavskii, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina; *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17 (1972) 1150.
- 94.- A.F. Borowski, I. Rajca; *Transition Met. Chem.*, 9 (1984) 109.
- 95.- D.W. Lawson, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc. (A)*, (1965) 1900.
- 96.- S.K. Sengupta, S.K. Sahni, R.N. Kapoor; *Polyhedron*, 2 (1983) 317.

- 97.- M. Cano, J.V. Heras, M.A. Lobo, M.M. Martínez-Aznar, E. Pinilla;  
Main Group Metal Chem., 11 (4) (1988) 207.
- 98.- A. Kleinstein, G.A. Webb; J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 405.
- 99.- T.E. Dorsett, R.A. Walton; J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 347.
- 100.- A.E. Sánchez-Peláez, M.F. Perpiñán, A. Santos; J. Organomet. Chem.,  
296 (1985) 367.
- 101.- M.F. Perpiñán, L. Ballester, A. Santos, A. Monge, C. Ruiz-Valero,  
E. Gutiérrez-Puebla; Polyhedron, 6 (7) (1987) 1523.
- 102.- C.J. Donahue, R.D. Archer; Inorg. Chem., 16 (11) (1977) 2903.
- 103.- J.A. Campo, M. Cano, M.F. Perpiñán, A.E. Sánchez-Peláez; J.  
Organomet. Chem., 345 (1988) 299.
- 104.- D.V. Naik, C. Curran; Inorg. Chem., 10 (5) (1971) 1017.
- 105.- A.J. Crowe, R. Hill, P.J. Brooks, R. Formstone; J. Organomet.  
Chem., 204 (1981) 47.
- 106.- M.M. Martínez-Aznar; Tesis Doctoral, Universidad Complutense,  
Madrid, 1986.
- 107.- K. Vrieze, H.C. Volger, A.P. Praat; J. Organomet. Chem.,  
15 (1968) 195.
- 108.- P.I. van Vliet, M. Kokkes, G. van Koten, K. Vrieze; J.  
Organomet. Chem., 187 (1980) 413.
- 109.- J.V. Heras, E. Pinilla, P. Ovejero; J. Organomet. Chem., 269 (1984) 277.
- 110.- J.C. Cotton; "Organometallic Chemistry", Ed. F.G.A. Stone y E.W.  
Abel, Chemical Society, London, Vol 1, 1972, 194.
- 111.- H.C. Volger, M.M.P. Gaasbeek, H. Hogeveen, K. Vrieze; Inorg. Chim.  
Acta, 3 (1969) 145.
- 112.- G.B. Deacon, J.H.S. Green; Spectrochim. Acta, 24A (1968) 845.
- 113.- C.A. Tolman; Chem. Rev., 77 (1977) 313.
- 114.- F.A. Cotton, C.S. Kraihanzel; J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.

- 115.- E.C. Alyea, R.A. Gossage, J. Malito, Z.A. Munir; *Polyhedron*, 9 (8) (1990) 1059.
- 116.- R.C. Bush, R.J. Angelici; *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 681.
- 117.- Md. M. Rahman, H.Y. Lin, A. Prock, W.P. Giering; *Organometallics*, 6 (1987) 650.
- 118.- T.H. Brown, P.J. Green; *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (8) (1970) 2359.
- 119.- E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon; "Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos", Ed. Alhambra, 1980.
- 120.- H. Günther; "NMR spectroscopy", Ed. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 121.- F.A. Cotton, L. Kruczynski, B.L. Shapiro, L.F. Johnson; *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6191.
- 122.- J. Evans, B.F.G. Johnson, J. Lewis, J.R. Norton; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 79.
- 123.- L.J. Tood, J.R. Wilkinson; *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 1.
- 124.- T. Allman, R.G. Goel; *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 716.
- 125.- S.S. Basson, J.G. Leipoldt, A. Roodt, J.A. Venter; *Inorg. Chim. Acta*, 118 (1986) L45.
- 126.- S.S. Basson, J.G. Leipoldt, A. Roodt, J.A. Venter; *Inorg. Chim. Acta*, 128 (1987) 31.
- 127.- D.M. Adams; "Metal Ligand and Related Vibrations", Ed. E. Arnold, London, 1967.
- 128.- J.R. Ferraro; "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York, 1971.
- 129.- J. Chatt, F.A. Hart, H.R. Watson; *J. Chem. Soc.*, (1962) 2537.
- 130.- J.T. Mague, J.P. Mitchener; *Inorg. Chem.*, 8 (1) (1969) 119.
- 131.- A.R. Sanger; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 893.

- 132.- B.R. James, D. Mahajan; *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 180.
- 133.- M.W. Thewissen, K. Timmer, J.G. Noltes, J.W. Marsman, R.M. Laine; *Inorg. Chim. Acta*, 97 (1985) 143.
- 134.- M.P. Brown, R.J. Puddephatt, M. Rashidi, K.R. Seddon; *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) L27; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 516.
- 135.- T.S. Andy Hor; *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) 213.
- 136.- C. Ercolani, J.V. Quagliano, L.M. Vallarino; *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 413.
- 137.- K.K. Chow, C.A. McAuliffe; *Inorg. Chim. Acta*, 10 (1974) 195.
- 138.- W. Levason, C.A. McAuliffe, F.P. McCullough; *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2911.
- 139.- J.A. Connor, J.P. Day, E.M. Jones, G.K. McEwen; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 347.
- 140.- P.A. Wegner, L.E. Evans, J. Haddock; *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 192.
- 141.- M.M. Olmstead, C.L. Lee, A.L. Balch; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2712.
- 142.- P.G. Pringle, B.L. Shaw; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 956.
- 143.- D.M. McEwen, P.G. Pringle, B.L. Shaw; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1240.
- 144.- C.R. Langrick, P.G. Pringle, B.L. Shaw; *Inorg. Chim. Acta*, 76 (1983) L263.
- 145.- C.R. Langrick, B.L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 511.
- 146.- M. Cano, J.A. Campo, V. Pérez-García, E. Gutiérrez-Puebla, C. Alvarez-Ibarra; *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 397.
- 147.- M. Cano, J.A. Campo, P. Ovejero, J.V. Heras; *J. Organomet. Chem.*, (1990) en prensa.
- 148.- A.L. Balch; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1976) 8049.
- 149.- A.L. Balch, B. Tulyathan; *Inorg. Chem.*, 16(11) (1977) 2840.
- 150.- J.T. Mague, A.R. Sanger; *Inorg. Chem.*, 18(8) (1979) 2060.

- 151.- J.T. Mague, S.H. De Vries; *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3743.
- 152.- A.R. Sanger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 228.
- 153.- M. Cowie, T.G. Southern; *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 246.
- 154.- L.A. Oro, D. Carmona, P.L. Pérez, M. Esteban, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 973.
- 155.- F.A. Cotton, K.R. Dunbar; *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3142.
- 156.- F.A. Cotton, K.R. Dunbar, M.G. Verbruggen; *J. Amer. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5498.
- 157.- F.A. Cotton, C.T. Eagle, A.C. Price; *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4362.
- 158.- D.M. Hoffman, R. Hoffman; *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3543.
- 159.- A.R. Sanger; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 120.
- 160.- D. Sinuo, H.B. Kagan; *J. Organomet. Chem.*, 114 (1976) 325.
- 161.- D.A. Slack, M.C. Baird; *J. Organomet. Chem.*, 142 (1977) C69.
- 162.- W.S. Knowles, M.J. Sabacky, B.D. Vineyard, D.J. Weinkauff; *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2567.
- 163.- R.R. Schrock, J.A. Osborn; *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2134; 98 (1976) 2143.
- 164.- J.T. Mague; *Inor. Chem.*, 8(9) (1969) 1975.
- 165.- F. Faraone, G. Bruno, S. Lo Schiavo, G. Bombieri; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 533; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 6.
- 166.- M.P. Brown, J.R. Fisher, R.H. Hill, R.J. Puddephatt, K.R. Seddon; *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3516.
- 167.- A.T. Hutton, C.R. Langrick, D.M. McDwan P.G. Pringle, B.L. Shaw; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 2121.
- 168.- M.D. Fryzuk; *Inorg. Chim. Acta*, 54 (1981) L265.
- 169.- S.S. Basson, J.G. Leipoldt, A. Roodt, J.A. Venter, T.J. van der Waalt; *Inorg. Chim. Acta*, 119 (1986) 35.
- 170.- E. Pinilla, P. Freán; comunicación personal.



- 171.- G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (editores); "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 6, Cpts. 40-43, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 172.- J.L. Daves, R.D.W. Kemmitt; J. Chem. Soc. (A), (1968) 1072.
- 173.- G.J. van Zyl, G.J. Lamprecht, J.G. Leipoldt; Transition Met. Chem., 15 (1990) 170.
- 174.- P.I. van Vliet, G. van Koten, K. Vrieze; J. Organomet. Chem., 188 (1980) 301.
- 175.- D.M. Adams, D.J. Cook, R.D.W. Kemmitt; Nature, London, 205 (1965) 589.
- 176.- A.M. Ciplis, R.J. Gene, M.R. Snow; J. Chem. Soc. Dalton, (1976) 35.
- 177.- P.I. van Vliet, J. Kuyper, K. Vrieze; J. Organomet. Chem., 122 (1976) 99.
- 178.- K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell; J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 4528.
- 179.- S. Baba, S. Kawaguchi; Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9 (1973) 1287.
- 180.- K. Nakamoto, P.J. McCartty, B. Miniatus; Spectrochim. Acta, 21 (1965) 379.
- 181.- M.A. Lobo, M.F. Perpiñán, M.P. Pardo, M. Cano; J. Organomet. Chem., 254 (1983) 325.
- 182.- M.P. Pardo, M. Cano; J. Organomet. Chem., 260 (1984) 81.
- 183.- S.C. Jain, R. Rivest; Can. J. Chem., 47 (1969) 2109.
- 184.- R.J.H. Clark, C.S. Williams; Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1081.
- 185.- M.P. Pardo, M. Cano; J. Organomet. Chem., 247 (1983) 293.
- 186.- M.M. Kubicki, R. Kergoat, J.E. Guerschais, C. Bois, P.L. Haridon; Inorg. Chim. Acta, 43 (1980) 17.
- 187.- J.H.S. Green; Spectrochim. Acta, 24 (A) (1968) 863.
- 188.- J.M. Jenkins, B.L. Shaw; Proc. Chem. Soc., (1963) 279.

- 189.- P.D. Brotherton, C.L. Raston, A.H. White; J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1976) 1799.
- 190.- C.A. Agambar, K.G. Orrell; J. Chem. Soc. (A), (1969) 898.
- 191.- C.D. Garner, B. Hughes; Adv. in Inorg. Chem. and Radiochem., 17 (1979) 1.
- 192.- R.E. Robinson, R.C. Taylor; Spectrochim. Acta, 18 (1968) 1093.
- 193.- S.S. Robinson, M.F. Uttley; J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 1912.
- 194.- B. Hughes; M. Sc. Thesis, University of Manchester, 1971.
- 195.- F.A. Cotton, J.G. Norman Jr.; J. Coord. Chem., 1 (1972) 161.
- 196.- J. Kuyper, K. Vrieze; J. Organomet. Chem., 107 (1976) 129.
- 197.- A. Dobeon, D.S. Moore, S.D. Robinson, A.M.R. Galas, M.B. Hursthouse; J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1985) 611.
- 198.- R.F. Heck; J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5518.
- 199.- L.G. Makarova, A.N. Nesmeyanov; "Series: Methods of Elemento-Organic Chemistry", Ed. A.N. Nesmeyanov y K.H. Kocheshkov, Vol. 4, 1967, p. 302 - 323.
- 200.- H.K. Kretschmer, P.S. Pregosin, P. Faure, W. Schaeffer; J. Organomet. Chem., 253 (1983) 17.
- 201.- E.B. Fleischer, D. Lavalie; J. Amer. Chem. Soc., 89 (26) (1967) 7132.
- 202.- E.W. Abel, M.A. Bennet, G. Wilkinson; J. Chem. Soc., (1959) 3178.
- 203.- L.A. Oro; Comunicación privada.
- 204.- F.W. Abbate, H. Ulrich; J. Appl. Polym. Sci., 13 (9) (1969) 1929.